

Uniwersytet Warszawski

Wydział Fizyki



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

Aleksandra Krystyna Dąbrowska

Praca doktorska przygotowana  
w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego,  
Instytutu Fizyki Doświadczalnej

Promotor: prof. dr hab. Roman Stępniewski  
Promotor pomocniczy: dr Mateusz Tokarczyk

Warszawa 2022 r.



*Moim Dzieciom - Nastce, Ignasiowi i Kostkowi,  
nigdy nie rezygnujcie ze swoich dziecięcych marzeń*



## Podziękowania

Przygotowanie i spisanie poniższej pracy byłoby całkowicie niemożliwe bez szeregu osób, które mniej lub więcej przyczyniły się do jej powstania. W tym miejscu chciałabym wyrazić moją wdzięczność zarówno za pośrednią jak i bezpośrednią pomoc w całym procesie tworzenia.

W pierwszej kolejności chciałabym podziękować mojemu Promotorowi – prof. dr. hab. **Romanowi Stępniewskiemu**, za prowadzenie mnie i wspieranie na mojej ścieżce naukowej już od studiów licencjackich. Czuję się wyróżniona tym, że zgodził się Pan być moim opiekunem przez cały ten czas, a właśnie minęło 10 lat od rozpoczęcia naszej współpracy. Dziękuję za wsparcie merytoryczne, ciągłe zachęcanie mnie do podejmowania nowych inicjatyw zarówno badawczych jak i podczas analizy wyników. Dziękuję również za zwykłą ludzką wyrozumiałość w momentach, kiedy byłam mniej efektywna i pozwolenie mi na dokończenie badań nad pracą we własnym tempie. Bez Pana, jako Promotora, niniejsza praca nigdy by nie powstała, a ja nie trafiłabym do laboratorium MOVPE, które stało się moim drugim domem.

Mojemu Promotorowi pomocniczemu – dr. **Mateuszowi Tokarczykowi** dziękuję za niezliczone godziny spędzone na dyskusji wyników oraz przy pomiarach. Za rozmowy o azotku boru i o zwykłych, codziennych sprawach. Za to, że w każdej sytuacji mogę liczyć na jego pomoc i radę. Wierzę, że nasza współpraca będzie trwała dalej i uda nam się napisać wspólnie jeszcze niejeden artykuł.

Podziękowania nie byłyby pełne bez wspomnienia o śp. mgr. **Krzysztofie Pakule**. To on przekazał mi podstawy technologii i dzielił się ze mną wszystkimi przemyśleniami na temat mechanizmów wzrostu azotku boru. Wszystko to pozwoliło rozwinąć mi pewną intuicję dotyczącą wzrostu i kontynuować badania, kiedy jego zabrakło. Gdyby nie Pan Krzysztof i jego urządzenie MOVPE, nie podjęłabym studiów doktoranckich i niniejsza praca nie miałaby nawet szansy zaistnieć.

Ogromnie dziękuję również prof. dr. hab. **Andrzejowi Wyszotkowi**, który zobaczył we mnie potencjał i umożliwił realizowanie się w tym, co sprawia mi największą radość – w technologii. Dziękuję za niegasnący entuzjazm, którym zaraża Pan wszystkich wokół i ciągłe zachęcanie do robienia coraz to nowszych i ciekawszych rzeczy.

Bardzo dziękuję również dr. hab. **Grzegorzowi Kowalskiemu**, który jak nikt inny potrafi zachęcić do działania. Dziękuję za wszystkie konstruktywne uwagi, zachęcanie mnie do robienia kolejnych procesów oraz pomoc w wyciąganiu wniosków z otrzymywanych wyników. Pana wsparcie jest dla mnie nieocenione.

Dziękuję serdecznie dr. **Johannesowi Binderowi**, który nigdy nie odmawia pomocy i jest nieopisanym źródłem wiedzy na temat najnowszych osiągnięć w dziedzinie fizyki ciała stałego. Bardzo dziękuję za możliwość przedyskutowania wyników luminescencyjnych i podpowiadanie ciekawych pomysłów na procesy mające sprawdzić nasze podejrzenia. Jestem też niezmiernie wdzięczna za korekty językowe wszelkich tekstów pisanych w języku angielskim.

Powstanie niniejszej pracy nie byłoby możliwe bez wsparcia mgr. **Jerzego Plesiewicza**, który przez półtora roku nadzorował pracę laboratorium MOVPE i starał się przekazać mi jak najwięcej umiejętności technicznych, potrzebnych do pracy z tak skomplikowaną aparaturą. Dziękuję za cierpliwość, wyrozumiałość i pracę w wyjątkowo miłej atmosferze.

Bardzo dziękuję mgr. **Jakubowi Iwańskiemu**, za przeprowadzenie badań i symulacji pozwalających poznać grubości próbek opisywanych w tej pracy. Dziękuję również za pomoc w pracach technologicznych i entuzjastyczne dyskusje dotyczące otrzymanych wyników eksperymentalnych.

Dziękuję także mgr. **Rafałowi Bożkowi**, prof. dr. hab. **Krzysztofowi Koronie**, dr. **Arkadiuszowi Ciesielskiemu**, mgr **Katarzynie Ludwiczak**, mgr. **Jakubowi Rogoży** oraz mgr. **Piotrowi Tatarczakowi** za prowadzenie badań nad azotkiem boru i dostarczanie informacji o próbkach, często pozwalających zinterpretować inne moje wyniki. Serdeczne podziękowania kieruję również do dr. hab. **Wojciecha Pacuskiego**, dr. **Karola Nogajewskiego**, inż. **Jakuba Turczyńskiego**, mgr inż. **Bogusławy Kurowskiej**, którzy także mieli swój udział w powstaniu tego doktoratu. Osób, z którymi miałam szansę współpracować podczas całych studiów doktoranckich jest tak wiele, że nie sposób wymienić tutaj wszystkich - dziękuję Pracownikom i Doktorantom Zakładu Fizyki Ciała Stałego oraz wszystkim pozostałym, również spoza Uniwersytetu Warszawskiego, którzy przyczynili się do lepszego poznania materiału jakim jest azotek boru.

Moja współpraca z powyższymi osobami nie byłaby jednak możliwa, gdyby nie ogromna pomoc i zaangażowanie mojego męża – **Szymona**. Dziękuję za wsparcie, za każde „damy radę”, które wypowiedziałeś przez te lata i za niezliczone godziny spędzone z dziećmi, podczas gdy ja musiałam coś zmierzyć, albo wystąpić na konferencji. Gdyby nie Twoja wyrozumiałość, najprawdopodobniej rzuciłabym studia zanim na dobre je rozpocząłabym. Dziękuję, że jesteś i pozwalasz mi się realizować. Nie każdy może liczyć na tak wspaniałego Męża i Przyjaciela.

Moim Dzieciom, za to że są i służą za moją siłę napędową. To dla Was staram się ciągle rozwijać i być po prostu lepszym człowiekiem.

Moim rodzicom – **Piotrowi i Agnieszce Kosiorkom**, za bezgraniczną miłość, wsparcie, wiarę we mnie i ukształtowanie mnie na takiego człowieka jakim jestem. Za to, że zawsze rozwijali moją ciekawość świata i od małego powtarzali mi, że mogę zostać kim tylko zechcę. Mój doktorat

możecie wpisać w swoje zasługi. Dziękuję także mojemu Bratu, Dziadkom, Teściom i całej Rodzinie. Życie w tak zgranej i wspierającej Drużynie pozwala osiągnąć każdy cel i przezwyciężyć wszelkie trudności.

*Praca ta była częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, granty OPUS 2019/33/B/ST5/02766 oraz SONATA 2020/39/D/ST7/02811, a także przez Dyrektora Instytutu Fizyki Doświadczalnej w postaci minigrantu finansowanego w ramach tematu DSM-113000/IFD.*





# Spis treści

Streszczenie.....	13
Abstract.....	15
Wkład autorki oraz współpracowników w prowadzone badania.....	17
Wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w pracy .....	19
Wprowadzenie .....	21
1. Azotek boru – warstwowy półprzewodnik z grupy III-V .....	22
1.1 Azotki – właściwości i zastosowania .....	22
1.2 Materiały van der Waalsa – właściwości i zastosowania .....	24
1.3 Azotek boru .....	25
1.3.1 Właściwości azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$ .....	27
1.3.2 Zastosowania azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$ .....	32
1.3.3 Metody otrzymywania azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$ .....	34
2. Technologia wzrostu MOVPE .....	37
2.1 Epitaksja.....	37
2.2 Metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej – MOVPE.....	38
2.2.1 System do epitaksji ze związków metaloorganicznych – AIXTRON 3x2” CCS.....	38
2.2.2 Systemy monitorowania procesu wzrostu.....	42
2.3 Otrzymywanie azotku boru metodą MOVPE.....	45
2.3.1 Metoda ciągła - CFG ( <i>Continuous Flow Growth</i> ) .....	45
2.3.2 Metoda pulsacyjna – FME ( <i>Flow-rate Modulation Epitaxy</i> ) .....	46
3. Metody charakterystyczne.....	47
3.1 Mikroskopia.....	47
3.1.1 Mikroskopia optyczna .....	47
3.1.2 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa.....	48
3.1.3 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa .....	49

3.1.4	Mikroskopia Sił Atomowych.....	50
3.2	Dyfrakcja rentgenowska.....	51
3.3	Spektroskopia ramanowska .....	53
3.4	Pomiar fotoluminescencji .....	56
4.	Wpływ parametrów wzrostu na właściwości optyczne i strukturalne azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE .....	60
4.1	Badane próbki .....	60
4.1.1	Próbki typu <b>A</b> i <b>B</b> , wyhodowane metodą ciągłą.....	60
4.1.2	Próbki typu <b>C</b> , wyhodowane metodą ciągłą w wysokiej temperaturze i z dużym stosunkiem V/III.....	61
4.1.3	Próbki typu <b>D</b> , wyhodowane metodą pulsacyjną.....	61
4.1.4	Próbki typu <b>E</b> , wyhodowane zmodyfikowaną metodą pulsacyjną.....	62
4.1.5	Próbki typu <b>F</b> , wyhodowane metodą wieloetapową .....	63
4.1.6	Próbki typu <b>G</b> – homoepitaksjalny BN.....	63
4.2	Polikrystaliczny BN wyhodowany w niskich i wysokich ciśnieniach.....	64
4.2.1	Morfologia powierzchni – SEM .....	64
4.2.2	Struktura krystaliczna - XRD .....	72
4.2.3	Efekt Ramana .....	73
4.2.4	Fotoluminescencja wewnętrzprzerwowa .....	76
4.3	Epitaksjalny BN.....	87
4.3.1	Morfologia powierzchni – SEM .....	87
4.3.2	Struktura krystaliczna – XRD .....	99
4.3.3	Efekt Ramana.....	105
4.3.4	Fotoluminescencja wewnętrzprzerwowa .....	110
4.3.5	Epitaksjalny BN jako podłoże do wzrostu innych materiałów 2D .....	115
4.4	Homoepitaksjalny BN .....	118
4.4.1	Morfologia powierzchni – SEM i AFM .....	118
4.4.2	Struktura krystaliczna – XRD .....	122

4.4.3	Efekt Ramana .....	123
5.	Wnioski.....	125
5.1	Związek pomiędzy parametrami wzrostu a morfologią powierzchni i właściwościami próbek wyhodowanych w standardowych modach wzrostu .....	125
5.2	Nowe metody wzrostu wielkopowierzchniowego azotku boru dobrej jakości .....	126
5.3	Natura defektów pojawiających się w strukturze azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE .....	127
5.4	Azotek boru otrzymany metodą MOVPE na Wydziale Fizyki UW oraz jego potencjał aplikacyjny.....	129
6.	Podsumowanie.....	131
	Załącznik A.....	134
	Bibliografia .....	137



## Streszczenie

Azotek boru to materiał znany już od bardzo dawna, przez długi czas pozostający jednak w cieniu. Dopiero niedawny wzrost zainteresowania materiałami warstwowymi sprawił, że spojrzano na niego jeszcze raz i doceniono niezwykle właściwości jakimi się charakteryzuje. Obok typowej dla azotków, bardzo dużej odporności na trudne warunki zewnętrzne (takie jak wysoka temperatura i ciśnienie, obecność reaktywnych związków chemicznych) oraz szerokiej przerwy energetycznej w zakresie dalekiego ultrafioletu, może krystalizować w strukturze o hybrydyzacji  $sp^2$  co czyni go kompatybilnym z innymi materiałami warstwowymi. W dzisiejszej optoelektronice może więc występować nie tylko jako warstwa aktywna (źródło światła), ale również jako warstwa zabezpieczająca lub bariera izolacyjna. Niewiele materiałów może się poszczycić tak szerokim wachlarzem zastosowań, toteż prace nad otrzymaniem azotku boru o hybrydyzacji  $sp^2$  jak najlepszej jakości oraz w dowolnej ilości są prowadzone w wielu ośrodkach na całym świecie. Metody wzrostu wysokiej jakości materiału objętościowego nie pozwalają na uzyskiwanie kryształów większych niż pojedyncze milimetry, podczas gdy techniki epitaksjalne, pozwalające na otrzymywanie dużych powierzchni materiału w skali całego stosowanego podłoża, cały czas są obciążone występowaniem dużej ilości defektów.

Celem tej pracy doktorskiej było dokładne zbadanie azotku boru otrzymywanego metodą MOVPE za pomocą szeregu różnych technik eksperymentalnych, przede wszystkim spektroskopii ramanowskiej, fotoluminescencji, dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopii elektronowej oraz powiązanie jego właściwości optycznych i strukturalnych ze stosowanymi parametrami wzrostu. Na podstawie tych pomiarów zaproponowano hipotezy dotyczące mechanizmów wzrostu związanych z różnymi modami oraz opracowano nowe techniki i sposoby pozwalające otrzymywać materiał coraz lepszej jakości. Przeanalizowano również widma luminescencji wewnątrzprzerwowej i wyróżniono kilka charakterystycznych pasm wchodzących w skład widm wszystkich próbek.

Pierwszy rozdział skupia się na samym materiale, jakim jest azotek boru. Stanowi wprowadzenie do zagadnień związanych zarówno z rodziną azotków jak i materiałów warstwowych. Przedstawiono tutaj właściwości, zastosowania oraz powszechnie stosowane metody otrzymywania azotku boru.

Drugi rozdział szczegółowo opisuje technologię wzrostu epitaksjalnego ze związków metaloorganicznych, stosowaną na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Oprócz zapoznania

z układem do epitaksji i dodatkowymi urządzeniami pozwalającymi na monitorowanie wzrostu *in situ*, omówione są tu już konkretne mody wzrostu stosowane do otrzymywania azotku boru.

W trzecim rozdziale przedstawiono techniki eksperymentalne stosowane w badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy. Są tu więc opisane zjawiska fizyczne, wykorzystywane w konkretnych pomiarach oraz aparatura, która została do nich użyta. Do każdej techniki dodano obecny stan wiedzy na temat badań prowadzonych tą metodą dla azotku boru.

Główną część pracy stanowi rozdział czwarty – znajdują się tam wszystkie wyniki otrzymane w trakcie przeprowadzonych badań. Na początku rozdziału opisano zastosowane mody wzrostu – te klasyczne, stosowane dla innych materiałów oraz nowe, wprowadzone w oparciu o otrzymywane na bieżąco wyniki. Następnie podzielono wszystkie otrzymane próbki azotku boru na trzy grupy – materiał polikrystaliczny, epitaksjalny oraz homoepitaksjalny. W kolejnych podrozdziałach szczegółowo scharakteryzowano morfologię powierzchni, właściwości strukturalne i optyczne dla każdej z tych grup. Powiązano je również ze zmianami poszczególnych parametrów wzrostu. Wyjaśniono mechanizmy wzrostu dla wszystkich modów oraz dokonano próby interpretacji natury defektów odpowiedzialnych za luminescencję wewnątrzprzerwową.

W rozdziale piątym podsumowano najważniejsze wyniki otrzymane dla azotku boru otrzymanego metodą MOVPE. Wyróżniono cztery zagadnienia stanowiące istotną wartość dodaną do ogólnodostępnej wiedzy na temat tego materiału: związek pomiędzy parametrami wzrostu a morfologią powierzchni i właściwościami próbek wyhodowanych w standardowych modach wzrostu, nowe metody wzrostu wielkopowierzchniowego azotku boru dobrej jakości, natura defektów pojawiających się w strukturze azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE, azotek boru otrzymany metodą MOVPE na Wydziale Fizyki UW oraz jego potencjał aplikacyjny.

Ostatni rozdział jest krótkim podsumowaniem całej pracy doktorskiej oraz osiągniętych rezultatów. Uwzględniono w nim również publikacje oraz wystąpienia konferencyjne autorki.

## Abstract

Boron nitride is a material that has been known for a long time, but has remained in the shade of other compounds studied and used in solid state physics. The recent spark of interest in layered materials led to an appreciation of their extraordinary properties. In addition to very high resistance to harsh external conditions of boron nitride (such as high temperature, pressure and the presence of reactive chemical compounds), and a wide energy gap in the far ultraviolet range, it can crystallize in a  $sp^2$ -hybridized structure, making it compatible with other layered materials. In today's optoelectronics, it can therefore not only act as an active layer (light source), but also as a protective layer or an insulating barrier. Few materials can boast such a wide range of applications and therefore work on obtaining  $sp^2$ -hybridized boron nitride of highest quality and in any quantity is carried out in many research centers around the world. The methods of high-quality bulk material growth cannot provide crystals larger than a one millimeter, while epitaxial techniques, which allow obtaining large areas of the material on the entire substrate scale, are still burdened with the occurrence of a large number of defects.

The aim of this doctoral dissertation was to thoroughly investigate boron nitride obtained by MOVPE by using different experimental techniques, mainly Raman spectroscopy, photoluminescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and correlate its optical and structural properties to the growth conditions. Hypotheses about the growth mechanisms associated with different modes were proposed, and new techniques and growth methods were developed to obtain material of an increasingly better quality. Mid-gap luminescence spectra were also analyzed, and several characteristic bands observable in the spectra of all samples were identified.

The first chapter focuses on boron nitride itself and gives an introduction to aspects related to both, the III-nitride family and layered materials. The properties, applications and commonly used methods of obtaining boron nitride are also presented here.

The second chapter describes the technology of epitaxial growth from metalloorganic compounds in detail, which is used at the Faculty of Physics, University of Warsaw. In addition to the discussion of the epitaxy system and additional devices for *in situ* growth monitoring, the specific growth modes used for the boron nitride obtaining are discussed.

The third chapter presents experimental techniques used in the research framework of this thesis. Physical phenomena used in specific measurements and devices that were employed for the research are described. A discussion of the current state-of-the-art regarding measurements of boron nitride has been added to each technique.

The main part of the work is the fourth chapter - it contains the results obtained in the course of the Ph.D. studies. At the beginning of the chapter, the applied growth modes are described: the classical ones, used for other materials, and the novel ones, developed on the basis of our own results. In the next part, all boron nitride samples were divided into three groups: polycrystalline, epitaxial, and homoepitaxial samples. In the following subsections, the surface morphology, structural properties, and optical properties are characterized in detail for each of these groups. These properties were also associated with changes in individual growth parameters. The growth mechanisms for all modes were explained and the nature of the defects responsible for mid-gap luminescence was proposed.

The fifth chapter summarizes the most important results obtained for boron nitride grown by the MOVPE method. Four aspects that constitute a significant added value to the current knowledge about this material were described: the relationship between the growth parameters and the properties of samples grown in the standard growth modes, newly developed methods of growth of high-quality large-area boron nitride, the nature of defects appearing in boron nitride grown by MOVPE, application potential of boron nitride obtained by MOVPE.

The last chapter is a short summary of the entire dissertation and the results obtained. It also includes a list of publications and conference presentations of the author.



## Wkład autorki oraz współpracowników w prowadzone badania

<b>Spektroskopia ramanowska</b>	<b>mgr Aleksandra Dąbrowska</b>
<b>Pomiary fotoluminescencji</b>	<b>mgr Aleksandra Dąbrowska</b>
<b>Wzrost azotku boru metodą MOVPE</b>	mgr Krzysztof Pakuła <b>mgr Aleksandra Dąbrowska</b>
<b>Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)</b>	<b>mgr Aleksandra Dąbrowska</b> dr Mateusz Tokarczyk mgr Jakub Iwański
<b>Preparatyka TEM</b>	inż. Jakub Turczyński mgr inż. Bogusława Kurowska <b>mgr Aleksandra Dąbrowska</b>
<b>Dyfrakcja Promieniowania Rentgenowskiego (XRD)</b>	dr Mateusz Tokarczyk
<b>Mikroskopia Sił Atomowych (AFM)</b>	mgr Rafał Bożek
<b>Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)</b>	mgr Jakub Iwański dr Johannes Binder
<b>Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM)</b>	inż. Jakub Turczyński mgr inż. Bogusława Kurowska
<b>Delaminacja azotku boru z podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	mgr Jakub Iwański
<b>Eksfoliacja płatków BN z materiału objętościowego</b>	dr Karol Nogajewski
<b>Pomiary optyczne heterostruktury hBN/MoSe<sub>2</sub></b>	mgr Katarzyna Ludwiczak
<b>Wyrzewanie w próżni i epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) materiału MoSe<sub>2</sub></b>	dr hab. Wojciech Pacuski



## Wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w pracy

<b>BN</b>	azotek boru
<b>MOVPE</b>	(ang. <i>Metal Organic Vapour Phase Epitaxy</i> ) metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej
<b>PL</b>	(ang. <i>photoluminescence</i> ) fotoluminescencja
<b>SEM</b>	(ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> ) skaningowa mikroskopia elektronowa
<b>TEM</b>	(ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i> ) transmisyjna mikroskopia elektronowa
<b>FIB</b>	(ang. <i>Focused Ion Beam</i> ) skupiona wiązka jonów/ urządzenie do trawienia skupioną wiązką jonów
<b>XRD</b>	(ang. <i>X-Ray Diffraction</i> ) dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
<b>AFM</b>	(ang. <i>Atomic Force Microscopy</i> ) mikroskopia sił atomowych
<b>FTIR</b>	(ang. <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> ) spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera
<b>MBE</b>	(ang. <i>Molecular Beam Epitaxy</i> ) epitaksja z wiązek molekularnych
<b>SPE</b>	(ang. <i>Single Photon Emitter</i> ) źródło pojedynczych fotonów
<b>GaN</b>	azotek galu
<b>AlN</b>	azotek glinu
<b>InN</b>	azotek indu
<b>2D</b>	(ang. <i>two dimensional</i> ) dwuwymiarowy
<b>3D</b>	(ang. <i>three dimensional</i> ) trójwymiarowy
<b>h-BN</b>	(ang. <i>hexagonal boron nitride</i> ) heksagonalny azotek boru

<b>r-BN</b>	<i>(ang. rhombohedral boron nitride)</i> romboedryczny azotek boru
<b>t-BN</b>	<i>(ang. turbostratic boron nitride)</i> turbostratyczny azotek boru
<b>sp<sup>2</sup>-BN</b>	azotek boru o hybrydyzacji sp <sup>2</sup>
<b>DUV</b>	<i>(ang. deep ultraviolet)</i> daleki ultrafiolet
<b>LED</b>	<i>(ang. light-emitting diode)</i> dioda emitująca światło
<b>NH<sub>3</sub></b>	amoniak
<b>TEB</b>	<i>(ang. triethylborane)</i> trietyloboran
<b>CFG</b>	<i>(ang. Continuous Flow Growth)</i> wzrost ciągły
<b>FME</b>	<i>(ang. Flow-rate Modulation Epitaxy)</i> wzrost modulacyjny/pulsacyjny
<b>LALP</b>	<i>(ang. low ammonia, low pressure)</i> mod niskociśnieniowy z małym przepływem NH <sub>3</sub>
<b>HAHP</b>	<i>(ang. high ammonia, high pressure)</i> mod wysokociśnieniowy z dużym przepływem NH <sub>3</sub>
<b>CGM</b>	<i>(ang. Combined Growth Mode)</i> wzrost łączony/ wzrost wieloetapowy
<b>ZPL</b>	<i>(ang. Zero Phonon Line)</i> linia zerofononowa

## Wprowadzenie

Azotek boru (BN) to materiał, którym interesują się grupy badawcze na całym świecie. Nie wiele z nich pracuje nad jego otrzymywaniem, ale mnóstwo korzysta z gotowego materiału. Różnorodność jego zastosowań sprawia, że rzesze naukowców z całego świata zajmują się zarówno badaniem go jak i wykorzystywaniem przede wszystkim do różnego rodzaju heterostruktur. Cały czas jest wiele niejasności, dotyczących podstawowych właściwości tego materiału. Szerokość i rodzaj przerwy energetycznej, natura defektów punktowych pojawiających się w BN podczas wzrostu, ułożenie warstw względem siebie - to wszystko zagadnienia wymagające dalszego badania. Dużo pracy wymaga również opracowanie technologii wzrostu, która pozwoli otrzymać materiał jak najlepszej jakości strukturalnej i optycznej w dowolnych ilościach i na dowolnie dużych powierzchniach. Obok takich podstawowych prac technologicznych prowadzone są także badania dotyczące domieszkowania, delaminacji warstw, kontroli występowania w nim różnego rodzaju defektów, mogących być źródłami pojedynczych fotonów (SPE) oraz łączenia azotku boru z innymi azotkami w formie heterostruktur lub kryształów mieszanych.

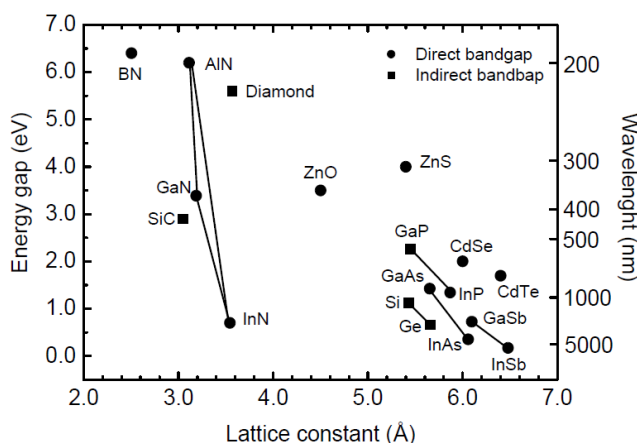
Wyniki otrzymane i opisane w niniejszej pracy doktorskiej stanowią istotny wkład do obecnego stanu wiedzy na temat azotku boru. W ramach przeprowadzonych badań zrozumiiano podstawowe mechanizmy wzrostu azotku boru metodą epitaksji ze związków metaloorganicznych (MOVPE) i zaproponowano dwa nowe podejścia – wzrost łączony (*Few-stage Epitaxy/ Combined Growth Mode* – CGM) zapewniający poprawienie jakości optycznej i strukturalnej azotku boru oraz zmodyfikowany wzrost modulacyjny (*Flow-rate Modulation Epitaxy + FME+*), który redukuje ilość defektów punktowych w powstającym azotku boru. Oprócz tego, przeprowadzono dokładną analizę widm fotoluminescencji w zakresie widzialnym i wpływu poszczególnych modów i parametrów wzrostu na jej kształt. Udało się dzięki temu wyodrębnić kilka pasm, za pomocą których można odtworzyć dowolne widmo luminescencji defektowej azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE.

Zbadanie korelacji pomiędzy warunkami wzrostu a właściwościami otrzymywanego azotku boru doprowadziło do uzyskania bardzo dobrej kontroli nad hodowanym materiałem. Umożliwia to planowanie wzrostów azotku boru dostosowanego pod konkretne zastosowania. Dzięki temu, w ostatnim czasie, BN hodowany w laboratorium MOVPE na Wydziale Fizyki UW coraz częściej stosowany jest jako warstwa zabezpieczająca inne, bardziej wrażliwe materiały, podłożę do wzrostu materiałów dwuwymiarowych czy źródło pojedynczych fotonów.

# 1. Azotek boru – warstwowy półprzewodnik z grupy III-V

## 1.1 Azotki – właściwości i zastosowania

Azotki to materiały półprzewodnikowe, w których atomy azotu związane są z pierwiastkami grupy III. Dotychczas z wielkim powodzeniem prowadzono prace nad otrzymywaniem i opracowywaniem różnego rodzaju zastosowań dla azotku aluminium (AlN), azotku indu (InN) oraz najpopularniejszego z nich wszystkich – azotku galu (GaN), a także ich kryształów mieszanych ( $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xGa_{1-x}N$  itp.).



Rysunek 1.1 Zależność wielkości przerwy energetycznej od stałej sieci dla wybranych półprzewodników [2].

az do głębokiego ultrafioletu (Rys. 1.1). Ponadto, na tle innych półprzewodników, wyróżniają się unikalnymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i elektrycznymi, dzięki którym można je zaaplikować do większej liczby urządzeń, działających w trudniejszych warunkach zewnętrznych. Możliwość tworzenia heterostruktur z kryształów o różnych zawartościach poszczególnych pierwiastków pozwala na wykorzystywanie inżynierii przerwy energetycznej w szerokim zakresie. W ten sposób możliwe jest tworzenie heterostruktur z dwuwymiarowym gazem elektronowym [3], studni kwantowych [4] a wykorzystując naprężenia pomiędzy podłożem i materiałem

mieszanych ( $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xGa_{1-x}N$  itp.). Związki te mogą krystalizować zarówno w strukturze blendy cynkowej jak i w strukturze wurcytu, która jest formą najstabilniejszą termodynamicznie [1]. Azotkowe kryształy mieszane mogą charakteryzować się przerwą energetyczną w zakresie od 0.76 eV do 6.2 eV, co odpowiada długościom fali od podczerwieni

Tabela 1.1 Podstawowe właściwości półprzewodnikowych związków azotu w strukturze wurcytu w temperaturze 300 K.

Materiał	GaN	AlN	InN
Stała sieci a (Å) [1]	3.189	3.1106	3.538
Stała sieci c (Å) [1]	5.186	4.98	5.703
Przerwa energetyczna w 300 K (eV)	3.44 [5]	6.2 [6]	0.76 [7]
Stała dielektryczna	$\epsilon_{\perp c} = 9.5$ [8] $\epsilon_{\parallel c} = 10.4$ [8]	$\epsilon = 9.14$ [9]	$\epsilon_{\perp c} = 13.1$ [10] $\epsilon_{\parallel c} = 14.4$ [10]

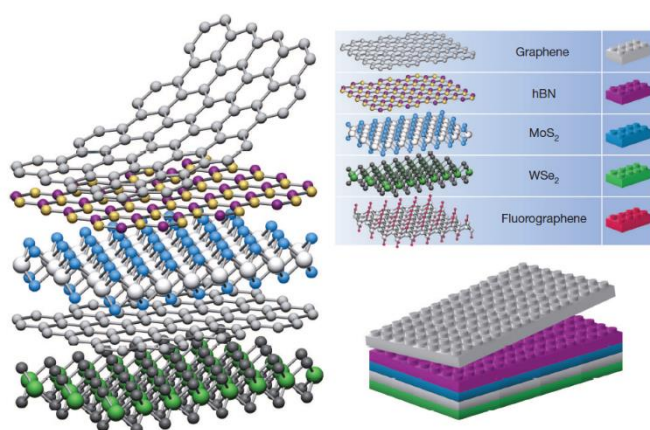
właściwym – również kropek kwantowych [11]. Kolejną ciekawą właściwością jest polarność struktur azotkowych. Wbudowane w kryształ pole elektryczne zapewnia mu właściwości piezoelektryczne [1]. Podstawowe właściwości zebrano w tabeli 1.1.

Możliwości zastosowań azotków jest wiele. Zasadniczo dzielą się one na dwie grupy. Pierwsza związana jest z emisją światła przez półprzewodnik posiadający przerwę energetyczną w zakresie widzialnym oraz w ultrafiolecie. Najpopularniejszym zastosowaniem azotku galu są wszechobecne diody elektroluminescencyjne LED (ang. *light-emitting diode*), będące wydajnymi źródłami światła w tym zakresie. W 2014 roku uhonorowano nagrodą Nobla Isamu Akasaki, Hiroshiego Amano i Shuji'ego Nakamurę, za badania nad technologią, które przyczyniły się do ich wynalezienia [12]. Ponadto możliwa jest produkcja laserów o długości fali emitowanego światła, odpowiadającej przede wszystkim kolorom: fioletowemu, niebieskiemu i zielonemu [13, 14]. Lasery takie są przydatne nie tylko w laboratoriach badawczych, do badań spektroskopowych czy naświetlania fotorezystu podczas procesu fotolitografii, ale także do dezynfekcji, w diagnostyce medycznej, czy do optycznego zapisu informacji (technologia *Blue-ray*). Druga grupa zastosowań wykorzystuje przede wszystkim właściwości elektryczne - duże napięcie przebicia, możliwość domieszkowania azotków na typ  $n$  i  $p$ , i osiągnięcie wysokich koncentracji domieszek. Dodatkowo możliwość pracy w wysokich temperaturach i w szczególności w urządzeniach dużej mocy sprawia, że taki materiał jest dobrym kandydatem na tranzystory różnego typu - MESFET (ang. *metal – semiconductor field effect transistor*), MISFET (ang. *metal – insulator field effect transistor*), JFET (ang. *junction field effect transistor*), HFET (ang. *hetero-junction field effect transistor*) [15].

Wszechobecność diod i popularnych dzisiaj żarówek na nich bazujących, jest możliwa przede wszystkim dzięki rozwojowi technologii wzrostu. Różne zastosowania wymagają różnych rozwiązań, dlatego pracuje się zarówno nad metodami objętościowymi jak i technikami epitaksjalnymi wzrostu struktur azotkowych. Do otrzymania kryształów objętościowych stosuje się metodę wodorkową (ang. *hydride vapour phase epitaxy* - HVPE) [16], amonothermalną [17, 18] oraz wzrost z roztworu (ang. *high-pressure solution growth method* - HPSG) [19]. W celu otrzymania materiałów lepszej jakości wykorzystuje się techniki epitaksjalne – MBE (ang. *Molecular Beam Epitaxy*), która w wyniku daje materiał o ekstremalnie dobrej jakości oraz MOVPE (ang. *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*) charakteryzującej się powstawaniem materiału z większą ilością defektów strukturalnych, ale za to rosnącym ze znacznymi prędkościami, osiągającymi nawet kilka  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

## 1.2 Materiały van der Waalsa – właściwości i zastosowania

Klasyczne półprzewodniki występują w różnych strukturach krystalicznych – najczęściej wycytu, regularnej, heksagonalnej. Dotychczas w powszechnie stosowanych urządzeniach wykorzystywano kryształy zbudowane w oparciu o wiązania o hybrydyzacji  $sp^3$ . Od roku 2010 – kiedy to Andriej Geim i Konstantin Novoselov otrzymali nagrodę Nobla za „Przełomowe badania nad grafenem”, nastąpił wzrost zainteresowania materiałami warstwowymi. Otworzyła się wtedy całkowicie nowa ścieżka badań nad ich właściwościami. Powszechnie określa się je mianem materiałów dwuwymiarowych (2D), ze względu na duże rozmiary przestrzenne ich monowarstw w porównaniu do grubości rzędu pojedynczych atomów [20]. Wybierano coraz nowsze i ciekawsze związki – zarówno te powszechnie występujące w naturze jak i otrzymywane syntetycznie. Okazało się, że właściwości cienkich warstw



Rysunek 1.2 Schemat porównujący układanie heterostrukury van der Waalsa do budowania z klocków Lego [21].

(jednej lub kilku monowarstw) materiałów zwykle diametralnie różnią się od właściwości ich objętościowych odpowiedników – analogicznie do grafenu i grafitu. Co więcej, nie tylko ilość warstw pozwala na precyzyjne dobranie oczekiwanych właściwości, ale również składanie materiałów ze sobą, na zasadzie NanoLego [21], co przedstawiono na rysunku 1.2. Może dawać to nieoczekiwane efekty, związane z oddziaływaniem pomiędzy sąsiadującymi warstwami. Metody łączenia klasycznych materiałów z wiązaniami  $sp^3$  nigdy nie będą w stanie dorównać możliwościom powstającym w ten sposób heterostrukturom van der Waalsa (vdW). Dzieje się tak ze względu na niesamowite spektrum właściwości, jakie przedstawiają materiały 2D (podstawowe właściwości dla wybranych materiałów zebrano w tabeli 1.2). Mogą być zarówno izolatorami, przewodnikami jak i półprzewodnikami. Większość kryształów 2D jest bardzo niestabilna i dość szybko degraduje się pod wpływem światła, powietrza, wilgoci (np.: MoSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>). Inne (przede wszystkim BN) są za to bardzo odporne, nawet na trudne warunki, dzięki czemu mogą być warstwą zabezpieczającą. Dzięki możliwości precyzyjnego zaplanowania właściwości takiej heterostrukury, można je wykorzystać jako źródło światła o różnych długościach fali w optoelektronice [22], ale także jako materiał na tranzystory [23] i detektory [24].



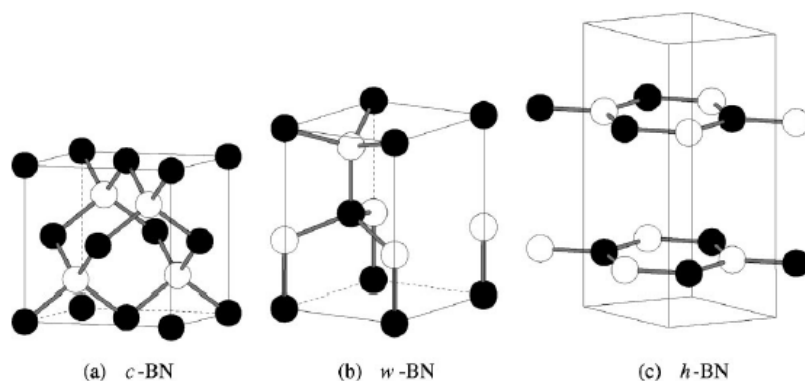
Otrzymywanie monokrystalicznych, ciągłych warstw o dużej powierzchni nadal stwarza pewne problemy. Metody pozyskiwania można podzielić na dwie grupy – techniki eksfoliacyjne z gotowych kryształów objętościowych (naturalnych minerałów lub kryształów otrzymanych chemicznie) [25, 26] oraz hodowanie warstw o określonej grubości powszechnie znanymi metodami, takimi jak MBE [27, 28] lub MOVPE [29, 30]. Zwykle materiał eksfoliowany z niewielkich kryształów objętościowych wykazuje lepsze właściwości, ale ma bardzo ograniczone rozmiary (rzędu milimetrów). Techniki epitaksjalne pozwalają na otrzymywanie materiałów 2D o rozmiarach odpowiadających powierzchni stosowanego w danej metodzie podłoża (np. 2 cale średnicy dla azotku boru w naszym laboratorium). Niestety taki materiał zwykle jest bardziej zdefektowany i aktualnie nie jesteśmy w stanie osiągnąć dowolnych grubości przy jednoczesnym zachowaniu gładkiej powierzchni.

Tabela 1.2 Właściwości wybranych kryształów dwuwymiarowych w temperaturze 300 K.

Związek	Grafen	MoS <sub>2</sub>	TaS <sub>2</sub>
Stała sieci (Å)	2.46 [31]	$a = 3.16$ $c = 12.29$ [25]	$a = 3.346$ $b = 5.86$ [32]
Przerwa energetyczna pojedynczej warstwy (eV)	0	Prosta - 1.9 [33]	0 (w temperaturze pokojowej) [34]
Przewodnictwo cieplne (W/mK)	5000 [35]	52 [36]	5 [37]
Charakterystyczna cecha	Metaliczny charakter, duże ruchliwości nośników, niesamowita wytrzymałość mechaniczna.	Możliwość modulowania wielkości przerwy energetycznej grubością kryształu MoS <sub>2</sub> .	Przejścia fazowe i zmiana właściwości podczas chłodzenia.

### 1.3 Azotek boru

BN jest związkiem chemicznym, który w zależności od warunków wzrostu może krystalizować na różny sposób. Ze względu na wzajemne ułożenie atomów i występujące pomiędzy nimi wiązania, wyróżniamy struktury o klasycznej hybrydyzacji  $sp^3$  (regularna, wurcytu), odpowiadającej bardziej popularnym azotkom oraz BN o hybrydyzacji  $sp^2$  o budowie warstwowej [38]. Wybrane właściwości różnych politypów azotku boru przedstawiono w tabeli 1.3.



Rysunek 1.3 Trzy politypy, w których może występować azotek boru. Czarne atomy obrazują bor, białe azot [38].

Faza regularna (kubiczna), przypominająca diament (Rys. 1.3 a), charakteryzuje się wysoką przewodnością cieplną, szeroką przerwą energetyczną i niewielką stałą dielektryczną. Właściwości te sprawiają, że kubiczny azotek boru (c-BN) może być stosowany jako cienka warstwa zabezpieczająca lub część składowa w urządzeniach mikroelektrycznych pracujących w wysokich temperaturach. BN w strukturze wurcytu (w-BN) idealnie pasuje swoją budową do rodziny azotków – GaN, AlN, InN. Jest to polityp metastabilny w warunkach standardowych, który stabilność zyskuje dopiero w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury [39]. Badań nad tą strukturą przeprowadzono stosunkowo niewiele. Wiadomo, że w odpowiednich warunkach jego wytrzymałość przekracza wytrzymałość diamentu [40] i jak inne odmiany BN, charakteryzuje się szeroką przerwą energetyczną. Raportowane jest zastosowanie go w urządzeniach do cięcia [41] oraz w optoelektronice w postaci kryształów mieszanych z innymi związkami azotowymi np.:  $B_xGa_{1-x}N$  [42, 43, 44].

Tabela 1.3 Wybrane właściwości azotku boru w strukturze kubicznej i wurcytu w 300 K.

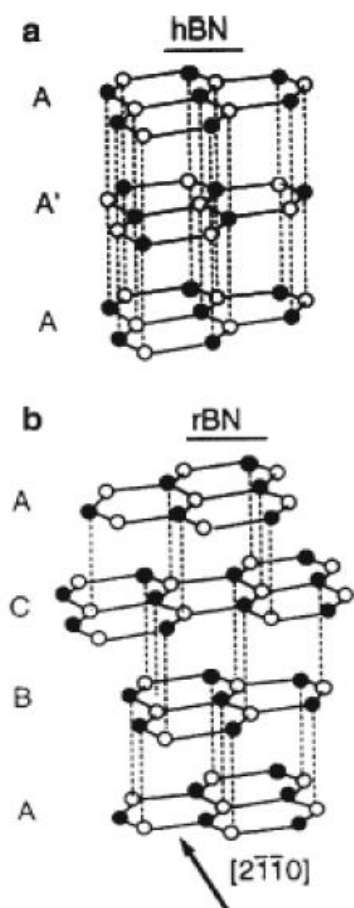
Azotek boru	kubiczny	wurcyt
Stała sieci (Å)	3.615 [45]	a = 2.553 c = 4.228 [46]
Przerwa energetyczna (eV)	6.1 (skośna) [47]	5.81 (skośna) [48]
Przewodnictwo cieplne (W/mK) [49]	1905	1344 w kierunku xy 1155 w kierunku z
Współczynnik sprężystości objętościowej (GPa) [38]	395	396
Stała dielektryczna	7.1 [50]	$\epsilon_{\perp} = 6.67$ $\epsilon_{\parallel} = 7.25$ [51]

Trzecia grupa - BN o hybrydyzacji  $sp^2$  jest materiałem, który łączy właściwości wynikające z przynależności do rodziny półprzewodników z grupy III-V – szeroka przerwa energetyczna, wyjątkowa odporność mechaniczna, chemiczna i termiczna, wraz z zaletami płynącymi z możliwości, jakie daje mu warstwowa struktura. To czyni go materiałem bardzo uniwersalnym pod względem zastosowań. Wyróżniamy dwie podstawowe formy azotku boru o hybrydyzacji  $sp^2$  - romboedryczną (r-BN) i heksagonalną (h-BN, Rys. 1.3 c). W literaturze bardzo często używa się wyłącznie nazwy h-BN na obydwie te struktury, ponieważ bardzo trudno je rozróżnić. Należy tutaj uściślić, że tak naprawdę istnieje 5 struktur typu h-BN, różniących się nieznacznie ułożeniem warstw względem siebie (3 z nich odpowiadają symetrią grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$ , dwie kolejne –  $P3m1$  i  $P\bar{6}m2$ ) [52]. Istnieje również trzecia możliwość – równoległe względem siebie płaszczyzny BN mogą być losowo skręcone względem osi  $c$  i przesunięte o dowolny wektor translacji. Takie ułożenie nazywane jest turbostratycznym [53]. Powstaje zazwyczaj na początku wzrostu lub wtedy, kiedy warunki uniemożliwiają odpowiednie ułożenie warstw. Podczas wzrostu najczęściej powstaje materiał będący tak naprawdę mieszkanką wyżej wymienionych. Uproszczone nazewnictwo może wynikać z faktu, że w większości prac teoretycznych, zarówno na temat  $sp^2$ -BN jak i heterostruktur van der Waalsa, opisana jest pojedyncza monowarstwa BN, więc nie można mówić o ułożeniu płaszczyzn względem siebie. Więcej o strukturze i właściwościach r-BN i h-BN można przeczytać w podrozdziale 1.3.1.

### 1.3.1 Właściwości azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$

#### **Właściwości strukturalne.**

Tak jak wspomniano powyżej, zwrot  $sp^2$ -BN w rzeczywistości odnosi się do trzech typów struktur krystalograficznych – heksagonalnego, romboedrycznego oraz turbostratycznego azotku boru. We wszystkich przypadkach naprzemiennie poukładane atomy azotu i boru w pojedynczych płaszczyznach, połączone są ze sobą silnymi wiązaniami wykazującymi głównie kowalencyjną, a częściowo jonową naturę [38]. Tworzą w ten sposób strukturę złożoną z sześciokątnych pierścieni. Kolejne monowarstwy BN są ze sobą związane słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. Jeśli atomy azotu w jednej płaszczyźnie są dokładnie pod atomami boru w kolejnej i odwrotnie (ułożenie  $AA'AA'...$ ), to mamy do czynienia ze strukturą heksagonalną (polityp 1H, Rys. 1.4 a). Jeśli płaszczyzny są ułożone w sekwencji ABCABC..., to jest to struktura romboedryczna (polityp 3R, Rys. 1.4 b) [54]. Struktura h-BN została opisana i zbadana za pomocą dyfrakcji promieni X już w roku 1951 przez Pease'a [55].



Rysunek 1.4 Ułożenie płaszczyzn w a) heksagonalnym i b) romboedrycznym azotku boru [57].

Heksagonalny BN należy do grupy przestrzennej  $P6_3/mmc$ , można go opisać za pomocą dwóch stałych sieci:  $a = 2.50428 \text{ \AA}$ , która jest odległością pomiędzy najbliższymi atomami jednego pierwiastka w płaszczyźnie oraz  $c = 6.6562 \text{ \AA}$ , będącą odległością pomiędzy kolejnymi płaszczyznami A [56]. BN w romboedrycznej strukturze należy do grupy przestrzennej  $R3m$ . Charakteryzują go analogiczne stałe sieci:  $a = 2.5042 \text{ \AA}$  oraz  $c = 9.99 \text{ \AA}$  [56]. Większa stała  $c$  wynika z faktu, że w strukturze ABCABC... pomiędzy kolejnymi warstwami typu A znajdują się dwie płaszczyzny przesunięte względem nich. Dokładne dane można znaleźć w tablicach krystalograficznych [58].

#### Właściwości mechaniczne i termiczne.

Azotek boru w strukturze romboedrycznej jest metastabilną formą BN. Z tego względu, otrzymywanie i badanie tego politypu nie jest trywialne. W literaturze istnieje więc niewiele wzmianek na temat właściwości chemicznych i mechanicznych. Badania przeprowadzone na proszku otrzymanym metodą CVD w roku 2000 pozwoliły wyznaczyć współczynnik sprężystości objętościowej  $B_0 = 32 \text{ GPa}$  [59], rząd wielkości mniejszy niż dla w-BN oraz c-BN. Ten sam eksperyment pozwolił na wyznaczenie objętościowego współczynnika rozszerzalności termicznej  $\alpha_0 = a + bT$ , gdzie  $a = 3.61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  i  $b = 0.43 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$  [59].

Heksagonalny azotek boru został zbadany dużo dokładniej. Jego współczynnik sprężystości objętościowej jest bardzo zbliżony do tego dla r-BN i wynosi  $B_0 = 36.5 \text{ GPa}$  [60]. W 1997 roku Green ze współpracownikami wyznaczyli stałe sprężystości w temperaturze 300 K:  $C_{11} = 750 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 150 \text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 32 \text{ GPa}$  oraz  $C_{44} = 3 \text{ GPa}$  [61]. Twardość w skali Mohsa określono na 1.5, co wskazuje na materiał łatwo dający się zarysować paznokciem. Widać to podczas cięcia gotowych kryształów – przyłożona kartka papieru jest w stanie zdrapać materiał z powierzchni szafiru.

Właściwości termiczne również są bardzo istotne z punktu widzenia zastosowań. To, jak materiał będzie odprowadzał ciepło i jak będzie się zachowywał po wystawieniu na działanie

wysokiej temperatury, zdeterminuje jego przydatność w urządzeniach elektronicznych. Przewodność cieplna h-BN w płaszczyźnie wynosi  $2.35 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , natomiast prostopadle do płaszczyzny  $2.3 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [62]. To, co jest dość zaskakujące, to ujemny współczynnik rozszerzalności termicznej w płaszczyźnie, wynoszący w temperaturze pokojowej  $-2.83 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [63]. Ma to dość znaczący wpływ na morfologię powierzchni materiału otrzymanego w wysokich temperaturach (rzędu  $1000^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ ), a badanego potem w temperaturze pokojowej. Współczynnik prostopadły do płaszczyzny wynosi  $38 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [63]. Wartości te zostały potwierdzone również w nowszych pracach [64, 65].

### **Drgania własne sieci krystalicznej.**

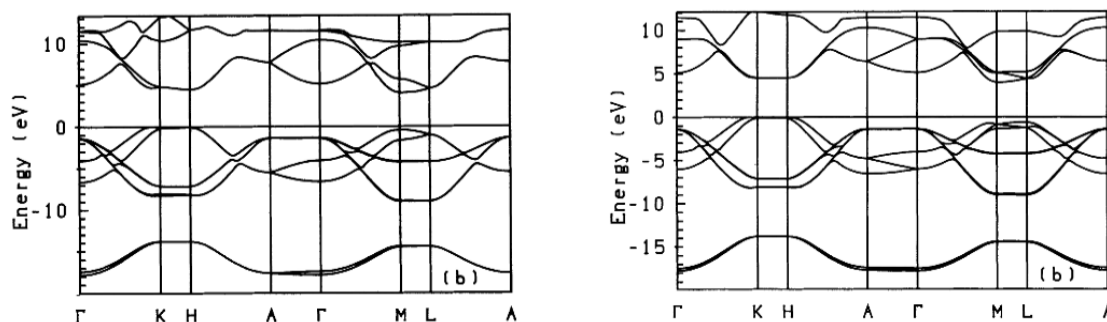
Każdą sieć krystaliczną charakteryzują określone drgania. Kwant takich drgań nazywany jest fononem. W każdym materiale atomy w sieci są różnie poukładane względem siebie, połączone są innymi wiązaniami i wykazują inne właściwości. Właśnie dlatego każda struktura krystaliczna charakteryzuje się innymi, własnymi drganiami sieci. Dzięki temu możliwa jest stosunkowo łatwa identyfikacja badanego materiału.

Reprezentacja nieredukowalna dla h-BN w punkcie  $k = 0$  składa się z 3 modów akustycznych ( $A_{2u} + E_{1u}$ ), 3 modów optycznych, aktywnych w podczerwieni ( $A_{2u} + E_{1u}$ ), 4 modów optycznych, aktywnych w widmie Ramana ( $2E_{2g}$ ) i 2 modów nieaktywnych optycznie ( $2B_{1g}$ ) [66]. W 1966 roku eksperymentalnie udało się znaleźć po dwa z trzech modów optycznych, aktywnych w podczerwieni, dla każdego kierunku polaryzacji:  $\omega_{t1} = 783 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{t2} = 1510 \text{ cm}^{-1}$  dla  $E \parallel c$  oraz  $\omega_{t1} = 767 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{t2} = 1367 \text{ cm}^{-1}$  dla  $E \perp c$  [67]. W widmie Ramana udało się natomiast zaobserwować eksperymentalnie jeden z dwóch dozwolonych modów w  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadający za drgania w płaszczyźnie [67]. Podkreślenia wymaga fakt, że mod  $E_{1u}$  aktywny w podczerwieni i  $E_{2g}$  obserwowany w widmie Ramana mają zbliżone energie (ok.  $1370 \text{ cm}^{-1}$ ) i nie należy ich mylić. W roku 1981 Nemanich ze współpracownikami zbadali mikrokryształy otrzymane podczas procesu polegającego na odpowiednim wygrzewaniu proszku BN. Udało się zaobserwować obydwa mody ramanowskie o symetrii  $E_{2g}$  w  $1366.2 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $51.8 \text{ cm}^{-1}$  [66].

Dla r-BN wyliczono mody optyczne  $A_1$  ( $\omega_{LO} = 770 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $E_1$  ( $\omega_{TO} = 1333 \text{ cm}^{-1}$ ) [68]. Wartości otrzymane eksperymentalnie uzyskano, badając efekt Ramana dla proszku, którego romboedryczną strukturę potwierdzono metodami rentgenowskimi. Zauważono dla niego dwa pasma: w  $790 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1367 \text{ cm}^{-1}$  [69].

## Struktura pasmowa i właściwości optyczne.

Poniżej przedstawiono strukturę pasmową wyznaczoną w roku 1994 przez J. Furthmüllera (Rys. 1.5) na podstawie teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory* - DFT) [70].



Rysunek 1.5 Struktura pasmowa heksagonalnego (lewa strona) i romboedrycznego azotku boru (prawa strona) [70].

W przytoczonej pracy udało się wyznaczyć wartość przerwy energetycznej dla romboedrycznego azotku boru. Określono, że ma charakter skośny pomiędzy punktami *K-M* i osiąga wartość 3.9 eV, natomiast w punkcie *M* mamy do czynienia z przerwą prostą o wartości 4.8 eV [70]. Do tej pory wyniki te nie zostały potwierdzone eksperymentalnie. Struktura pasmowa i przerwa energetyczna heksagonalnego azotku boru w dalszym ciągu są tematem wielu debat. Wszystkie dotychczasowe przewidywania teoretyczne są zgodne w jednym – jest to materiał szerokoprzerwowy. Nadal nie udało się znaleźć jednoznacznych dowodów, które nie pozostawiłyby wątpliwości czy przerwa ma charakter skośny czy prosty i jaką wartość przyjmuje. Różne grupy badawcze uzyskują sprzeczne wnioski, a wynika to przede wszystkim z jakości próbek uzyskiwanych na obecnym etapie rozwoju technologii. Stopień zdefektowania BN wpływa na wyniki otrzymywane metodami optycznymi. W tabeli 1.4 przedstawiono zestawienie wyników teoretycznych i eksperymentalnych otrzymywanych na przestrzeni lat.

Cassabois [71] w pracy z 2016 roku określa, że przerwa energetyczna materiału objętościowego jest skośna. Oprócz intensywnej emisji w 5.96 eV obserwowanej przez Watanabe [72] udało się zaobserwować przejście optyczne z replikami fononowymi w 5.955 eV. Dodatkowo, skośny charakter przerwy jest zgodny z większością wyników otrzymanych teoretycznie. W pracy Elias z 2019 r. [73] udało się natomiast eksperymentalnie pokazać zmianę charakteru przerwy przy przejściu do pojedynczej warstwy.

Tabela 1.4 Charakter i wielkość przerwy energetycznej dla heksagonalnego azotku boru według wybranych źródeł literaturowych.

ROK	AUTOR BADAŃ	CHARAKTER PRZERWY	$E_g$ (EV)	RODZAJ BADAŃ	GRUBOŚĆ
1976	Zunger et al. [74]	prosta	5.8	eksperyment teoria	cienka warstwa
1987	Cattelani et al. [75]	skośna (H-M)	3.9	teoria	objętościowy
1991	Xu, Ching [76]	skośna (H-M)	4.07	teoria	objętościowy
1994	Furthmuller et al. [70]	skośna (H-M)	4.1	teoria	objętościowy
1995	Blasé et al. [77]	skośna	5.4 6	teoria	objętościowy monowarstwa
1995	Nagashima et al. [78]	-----	4.6 - 7	eksperyment	monowarstwa
2004	Watanabe et al. [72]	prosta	5.96	eksperyment	objętościowy
2016	Galvani et al. [79]	prosta (K)	7.25	teoria	monowarstwa
2016	Cassabois et al. [71]	skośna	5.955	eksperyment	objętościowy
2019	Eilas et al. [73]	prosta	6.1	eksperyment	monowarstwa

Współczynnik załamania heksagonalnego azotku boru różni się w zależności od kierunku padania. W 2018 roku Segura ze współpracownikami wyznaczyli współczynnik załamania dla polaryzacji światła prostopadłej do osi  $c$ ,  $n_{\perp}$  w szerokim zakresie promieniowania i uzyskali wartości od 1.5 dla średniej podczerwieni do 3.7 w ultrafiolecie [80]. Analogiczne badania współczynnika załamania dla światła spolaryzowanego równoległe do osi  $c$  nie wykazały tak dużej różnicy dla różnych długości fali – wartość  $n_{\parallel}$  oscylowała w granicach 1.6-1.7 [80]. Dopasowanie funkcji dielektrycznej pozwoliło wyznaczyć wartości elektrycznych stałych dielektrycznych odpowiednio dla polaryzacji prostopadłej i równoległej do osi  $c$ :  $\epsilon_{\infty}^{\perp}=4.95$  i  $\epsilon_{\infty}^{\parallel}=2.86$  [80].

#### Defekty w strukturze azotku boru.

Ze względu na wymagające warunki konieczne do wzrostu azotku boru o hybrydyzacji  $sp^2$  (w szczególności wysokie temperatury), otrzymywany materiał zazwyczaj jest bardzo zdefektowany. Liczne prace teoretyczne stosują rozmaite teorie pozwalające obliczyć stany energetyczne różnych defektów punktowych – zarówno tych wynikających z błędnego ułożenia atomów w kryształ (luki, defekty podstawieniowe) jak i z wbudowywania się w sieć atomów nieintencjonalnych domieszek innych pierwiastków. Najbardziej kompleksowe obliczenia teoretyczne, uwzględniające największą różnorodność defektów dla tego materiału przeprowadził Weston ze współpracownikami [81]. Przedstawił on dokładną analizę struktury energetycznej defektów

takich jak: luki azotowe i borowe ( $V_N$ ,  $V_B$ ), bor w pozycji azotu i azot w pozycji boru ( $B_N$ ,  $N_B$ ), międzywęzłowe atomy azotu i boru ( $N_i$ ,  $B_i$ ) a także różne defekty związane z obecnością węgla, tlenu i wodoru. Pozwoliło to określić prawdopodobieństwo występowania każdego z nich i zaproponować powiązanie defektów z obserwowaną eksperymentalnie fotoluminescencją wewnątrzprzerwową.

Zgodnie z otrzymanymi wynikami,  $V_B$  – to bardzo głęboki akceptor, podczas gdy  $V_N$  może być zarówno donorem jak i akceptorem, również głębokim. Podobnie defekt typu  $B_N$  może być zarówno donorem jak i akceptorem. Wszystkie te defekty, razem z  $N_B$  mają wysokie energie formacji, a zatem prawdopodobieństwo ich powstania podczas wzrostu w warunkach równowagowych jest niewielkie. Międzywęzłowe atomy azotu i boru natomiast mają niską energię formacji, ale są za to bardzo mobilne, co sugeruje, że nie występują jako izolowane defekty.

Z cytowanej pracy wynika, że najpowszechniej występującymi defektami w azotku boru są te związane z obecnością węgla, wodoru i tlenu. Węgiel może wbudować się zarówno w miejsce boru jak i azotu. W warunkach przesycenia azotem podczas wzrostu zajmie miejsce boru ( $C_B$ ) – donor, w warunkach przesycenia borem – azotu ( $C_N$ ) – akceptor. Węgiel międzywęzłowy ma wysoką energię formacji i dużą mobilność, więc najprawdopodobniej będzie migrował zapełniając luki i tworząc defekty opisane powyżej lub dyfundował poza materiał próbki (proces homoepitaksjalny – podrozdział 4.4). Również obecność wodoru w próbkach wyhodowanych w technologii MOVPE nie jest niczym zaskakującym. Według Westona może pojawiać się on nie tylko jako wodór międzywęzłowy ( $H_i$ ) ale również wchodzić w skład większych kompleksów (np.  $V_B$ -3H).

Ze względu na głęboką naturę większości defektów obecnych w azotku boru i ich silną lokalizację, możliwa jest wyłącznie rekombinacja bliskich par donor-akceptor. Przykładem płytowej domieszki jest natomiast magnez, odpowiadający za domieszkowanie materiału na typ  $p$  [82, 83].

### 1.3.2 Zastosowania azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$

Wszystkie opisane powyżej właściwości sprawiają, że azotek boru o hybrydyzacji  $sp^2$  może być stosowany do budowy różnego rodzaju urządzeń elektrycznych i optoelektronicznych. Szeroka przerwa energetyczna z zakresu dalekiego ultrafioletu (DUV) powoduje, że BN idealnie nadaje się na źródło światła pożądane zarówno w laboratoriach badawczych jak i w medycynie służące np. do dezynfekcji [84, 85, 86]. W porównaniu do tradycyjnej lampy rtęciowej, źródła bazujące na związkach azotowych (w tym BN) mają dłuższy czas życia i zużywają mniej mocy.





Rysunek 1.6 Zdjęcie przedstawia GFET (Flexible Graphene Field Effect Transistor) – tranzystor zbudowany z grafenu i obudowany heksagonalnym azotkiem boru [88].

Dodatkową korzyścią, jaką daje dwuwymiarowa natura BN, jest możliwość transferu gotowych struktur z konwencjonalnych, sztywnych podłoży i tworzenie elastycznej elektroniki (Rys. 1.6). Najczęściej w skład takich struktur wchodzi inne materiały 2D [87, 88], bardzo często są to urządzenia bazujące na materiałach III-V [89, 90, 91, 92] a czasami h-BN wchodzi w skład kompozytu budującego taką strukturę [93].

Pomysłów na tworzenie takiej elastycznej elektroniki jest mnóstwo i nie ograniczają się one do jednej dziedziny. W literaturze pojawiają się prototypy zarówno źródeł światła, tranzystorów jak i detektorów. Teoretycznie każdą strukturę, którą utworzy się na odpowiednio wyhodowanym azotku boru, można delaminować z podłoża, choć w praktyce nie jest to takie łatwe.

Jak wspomniano powyżej BN pełni bardzo ważną rolę w budowie większości heterostruktur van der Waalsa – ma przede wszystkim służyć za barierę izolującą, ale również zabezpieczać inne, bardziej podatne na wilgoć i warunki atmosferyczne materiały 2D [21, 94]. Razem z grafenem może służyć również do budowy ogniw fotowoltaicznych optymalizowanych na ultrafiolet i mogących pracować w próżni [95]. Ponadto heksagonalny azotek boru jest najlepszym możliwym podłożem do wzrostu grafenu [96] i innych materiałów 2D [27, 97], czego przykładem są również nasze najnowsze wyniki [98].

Wszystkie wymienione wyżej zastosowania są dość popularne, ale wciąż pojawia się coraz więcej pomysłów na struktury mogące pełnić rozmaite funkcje. W literaturze można znaleźć kilka przykładów bardziej niszowych sposobów na wykorzystanie  $sp^2$ -BN. Opisano na przykład zbudowanie struktury Ag TE/hBN/Cu ze zdolnością przełączania, umożliwiającą wykorzystanie jako elastyczna pamięć [99]. Raportowano również stworzenie heterozłącza p-TlGaSeS/n-BN działającego jak filtr mikrofal w urządzeniach fotowoltaicznych [100]. Kolejnym przykładem nietypowego zastosowania jest wykorzystanie materiałów bazujących na BN do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych [101]. Razem z grafenem, hBN może tworzyć przestrajalny, hiperboliczny metamateriał w światłowodach wielomodowych [102]. Kolejna klasa zastosowań wiąże się z oddziaływaniami pomiędzy azotkiem boru a neutronami – można dzięki temu myśleć o detektorach neutronów [103] lub różnych zastosowaniach w medycynie [104].

Powyżej przedstawiono tylko wybrane przykłady z całej gamy możliwości aplikacyjnych azotku boru. Dowodzi to, że BN to materiał niezwykle uniwersalny i potrzebny w optoelektronice przyszłości. Trudno znaleźć inny związek, który przedstawiałby tak szerokie spektrum

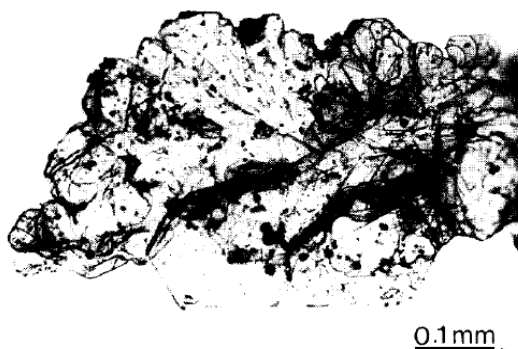
zastosowań – nie tylko jako materiał aktywny w danym urządzeniu, ale również jako podłoże czy warstwa umożliwiająca transfer. Wszystkie te zastosowania wymagają opanowania technologii wzrostu na takim poziomie, żeby możliwe było otrzymywanie dowolnych ilości materiału o zadowalającej jakości optycznej i strukturalnej.

### 1.3.3 Metody otrzymywania azotku boru o hybrydyzacji $sp^2$

#### **Wzrost kryształów objętościowych.**

W przeciwieństwie do kubicznego azotku boru, który bardzo rzadko, ale jednak występuje w naturze i od 2009 roku jest znany pod nazwą *qingsongite* [105],  $sp^2$ -BN wytwarzany jest syntetycznie. Heksagonalny azotek boru otrzymywano już w latach dwudziestych XX wieku [106, 107]. Jedne z pierwszych, pojedynczych mikrokryształów heksagonalnego azotku boru

(Rys. 1.7), udało się otrzymać, umieszczając w tyglu wykonanym ze spiekanego BN mieszaninę proszków B i Si i podgrzewając ten układ w atmosferze azotu do 1850°C przez określony czas [108]. W wyniku powstawały kryształy o powierzchni ok. 2 mm i grubości 20  $\mu\text{m}$ . Obecnie, najlepszy jakościowo materiał z roztworu, wytwarzany jest w grupie Taniguchi'ego i Watanabe [72]. Stosują oni me-



Rysunek 1.7 Mikrokryształ hBN otrzymany przez Ishii'ego i Sato [108].

todę gradientu temperatury w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia. Cała procedura polega na zamknięciu w wykonanej z molibdenu kapsule wzrostowej roztworu Ba – B – N razem z pozbawionym wcześniej tlenu proszkiem h-BN. Tak przygotowany układ kompresowany jest w ciśnieniu 4 – 5.5 GPa, a następnie podgrzewany do około 1500 °C – 1750 °C i utrzymywany w takich warunkach przez 20 do 80 godzin. Zrekrytalizowane w ten sposób kryształy mają nieosiągalne dotychczas innymi metodami właściwości optyczne – wykazują pojedyncze maksimum luminescencji w 5.765 eV związane z obecnością prostej przerwy energetycznej [72]. Główną wadą tej metody są niewielkie rozmiary. Udaje się otrzymywać kryształy o objętości pojedynczych milimetrów sześciennych, co stanowiłoby problem przy próbach zastosowań na masową skalę.

Romboedryczny azotek boru udało się otrzymać już w 1981 roku w grafitowym piecu rurowym, poprzez osadzenie w 1500°C otrzymanego wcześniej h-BN z fazy gazowej. W rezultacie powstał materiał w postaci mikrokryształicznych włókien [109]. Kolejne prace dotyczyły

możliwości tworzenia zarówno h-BN jak i r-BN poprzez wygrzewanie wcześniej uzyskanego, turbostratycznego BN w różnych temperaturach. To, w jakiej strukturze i dla jakiej temperatury skryształizuje azotek boru, bardzo mocno zależało od reagentów, które zastosowano do stworzenia formy turbostratycznej, przy czym struktura romboedryczna była preferowana w niższych temperaturach, a heksagonalna w wyższych. Co więcej, autorzy pracy zauważyli, że r-BN uzyskany w ten sposób nie jest w stanie przeistoczyć się w swoją heksagonalną formę, co świadczy o bardzo wysokiej barierze energetycznej pomiędzy tymi dwoma fazami [110].

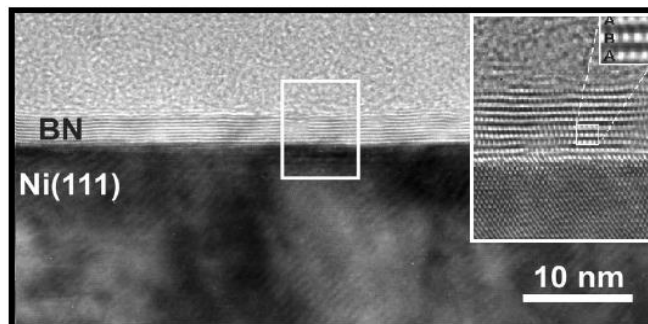
### **Metody epitaksjalne.**

Druga grupa metod wzrostu to techniki epitaksjalne. Ilość otrzymywanego materiału jest w tym przypadku determinowana głównie przez wielkość stosowanego podłoża. Niestety, ze względu na ograniczone warunki wzrostu (temperatury, ciśnienia), niedopasowania sieciowe pomiędzy azotkiem boru a stosowanymi konwencjonalnie podłożami oraz obecność zanieczyszczeń charakterystycznych dla konkretnych metod, powstający materiał nie osiąga tak dobrych parametrów optycznych i strukturalnych jak kryształy z metody opisanej przez Taniguchi'ego i Watanabe. Aktualnie udaje się uzyskiwać duże powierzchnie kryształu stosunkowo dobrej jakości, ale ich grubość nie przekracza rzędu dziesiątek nanometrów.

W latach dziewięćdziesiątych zaczęto z powodzeniem otrzymywać pierwsze epitaksjalne warstwy heksagonalnego azotku boru [80, 111, 112]. W grupie Oshimy [78], na skutek dekompozycji borazyny ( $B_3N_3H_6$ ) w  $800^\circ C$  na niklu (111), otrzymano monowarstwę h-BN. Okazało się, że podłoże w pewien sposób katalizuje tworzenie pierwszej warstwy, po czym wzrost się samostannie wygasza. Podobne próby wzrostu były prowadzone również z wykorzystaniem B-trichloroborazyny ( $(CIBNH)_3$ ) [113] a także na innych materiałach podłożowych – na miedzi [114, 115], platynie [116], rutenie [117, 118], złocie [119]. Rezultaty tych prac były bardzo zróżnicowane, w niektórych przypadkach udało się wyhodować dobrej jakości monowarstwę, w innych zaledwie rozseparowane wyspy. Żadna z tych metod nie pozwoliła na pogodzenie wszystkich pożądanych właściwości – dużej powierzchni materiału o dowolnej grubości oraz dobrej jakości krystalicznej i optycznej.

Materiał dobrej jakości można uzyskać również metodą MBE. Wykorzystuje ona źródła pierwiastkowe i nie jest obciążona wprowadzaniem do materiału zanieczyszczeń. Zastosowanie podłoża niklowego (111) pozwoliło na otrzymanie dobrze ułożonej wielowarstwy h-BN, co widać w przekroju przedstawionym na rysunku 1.8 [120]. Na wcześniej wygrzane podłoże, na które napyłono nikiel, z komórki efuzyjnej pracującej w temperaturze  $1900^\circ C$  dostarczany był

bor, natomiast azot docierał ze źródła plazmowego. Prędkość wzrostu jaką udało się osiągnąć to 0.14 ML/min. Zastosowanie jako podłoża polikryształicznej, niklowej folii i ustalenie nieco innych warunków wzrostu sprawiło, że na całej jej powierzchni powstały atomowo – cienkie wyspy h-BN w formie gwiazdek [121].



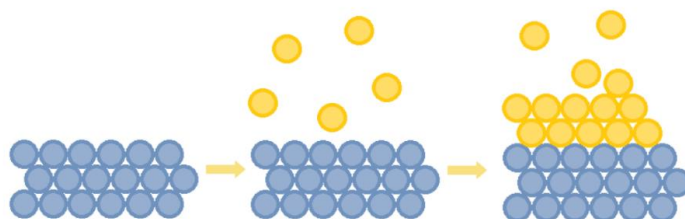
Rysunek 1.8 Zdjęcie TEM azotku boru wyhodowanego metodą MBE na niklu (111) [120].

Metoda epitaksji ze związków metaloorganicznych (MOVPE) wydaje się techniką zapewniającą najlepszy kompromis pomiędzy jakością i ilością otrzymywanego azotku boru. Dzięki możliwości stosowania różnych modów wzrostu, różnego podłoża, warstwy buforowej a także ogromnej liczby parametrów procesowych, udaje się projektować i wytwarzać materiał o dokładnie zaplanowanych właściwościach. Dodatkowym atutem jest stosunkowo szybki czas produkcji (prędkość wzrostu rzędu 1 nm/min) jednocześnie dużych ilości materiału. Powstawanie epitaksjalnego, romboedrycznego azotku boru raportowano właśnie dla tej techniki. Wszystkie próbki zbadane i wyhodowane w ramach tej pracy doktorskiej, zostały otrzymane metodą MOVPE (więcej o tej technologii można przeczytać w rozdziale 2).

## 2. Technologia wzrostu MOVPE

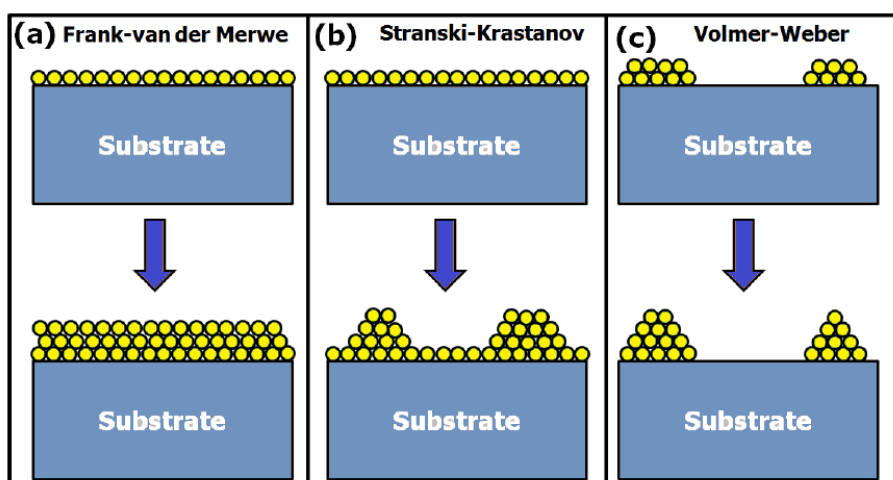
### 2.1 Epitaksja

Powszechność stosowania związków półprzewodnikowych w niemal wszystkich dziedzinach życia, wzbudziła potrzebę rozwoju technologii ich otrzymywania. Obok metod objętościowych bardzo ważne, ze względu na ich precyzję oraz jakość otrzymywanego materiału, są metody epitaksjalne. Epitaksja (gr. *epi+taxis* – na uporządkowanym) polega na wytwarzaniu cienkiej warstwy materiału krystalicznego, który będzie powielał sieć krystaliczną zastosowanego podłoża (Rys. 2.1).



Rysunek 2.1 Epitaksja hodowanego materiału (żółte kulki) na uporządkowanym podłożu krystalicznym (niebieskie kulki).

W zależności od tego czy materiałem podłożowym jest dowolny kryształ czy ten sam, który chcemy otrzymać, mamy do czynienia odpowiednio – z heteroepitaksją lub homoepitaksją. Żeby powstały materiał miał jak najlepsze właściwości, należy wybrać podłoże o odpowiedniej stałej sieci. Niskie wartości niedopasowania sieciowego mogą doprowadzić do pojawienia się naprężeń w powstającym materiale, wyższe – do wzrostu wyspowego typu Stranski – Krastanov lub Volmer – Weber (Rys. 2.2).



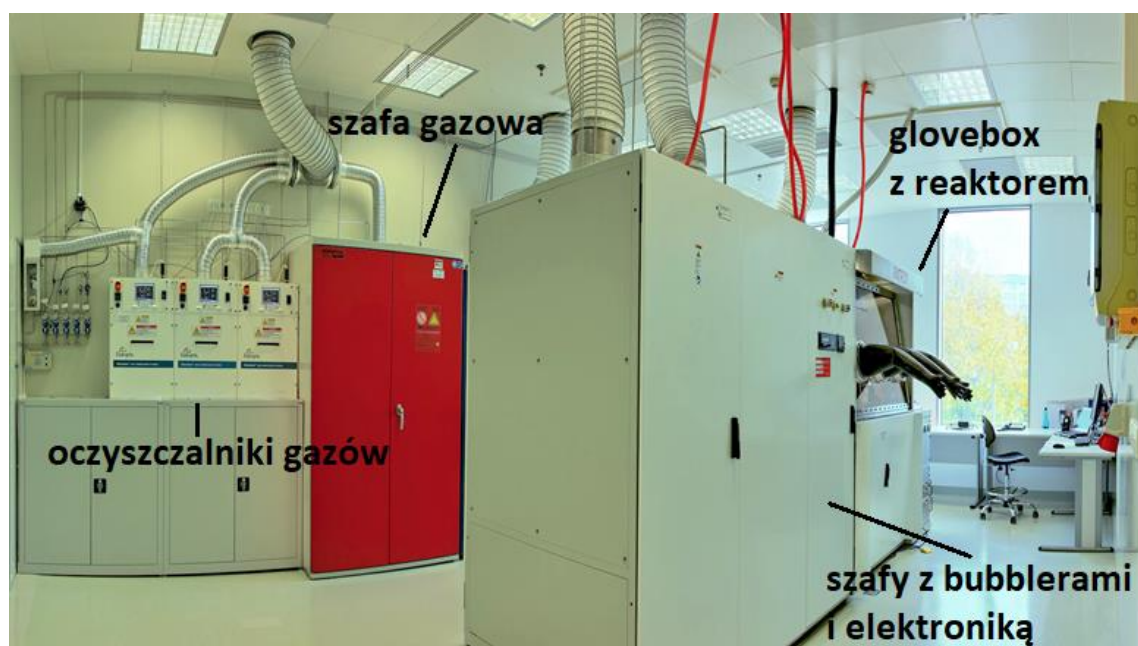
Rysunek 2.2 Przebieg wzrostu epitaksjalnego jest zależny od tego, jaka jest różnica pomiędzy stałymi sieci podłoża i rosnącej na nim warstwy. Może zachodzić na trzy przedstawione powyżej sposoby. Rysunek na podstawie pracy [122].

Opracowanie i doskonalenie technik epitaksjalnych było kluczowe dla rozwoju nanotechnologii oraz przemysłu opartego na precyzyjnie wykonanych urządzeniach. Zapewniają one ekstremalnie wysoką jakość struktur projektowanych do zastosowań w szeroko pojętej optoelektronice i elektronice. Zrozumienie różnicy między epitaxsją a prostą syntezą materiału jest konieczne do wyciągnięcia poprawnych wniosków płynących z niniejszej pracy.

## 2.2 Metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej – MOVPE

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

Jedną z głównych technik epitaksjalnych jest technologia MOVPE – epitaksja z fazy gazowej przy wykorzystaniu związków metaloorganicznych. Z formalnego punktu widzenia, MOVPE jest równoznaczne z MOCVD (ang. *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) czyli z chemicznym osadzaniem z fazy gazowej. Nazwy te stosowane są w literaturze zamiennie. Zwykle w zależności od tego, jaki aspekt wzrostu ma zostać podkreślony (epitaksja, czy reakcje chemiczne prowadzące do powstania materiału), używa się jednej lub drugiej. Ze względu na jeden z celów postawionych tej pracy – uzyskanie możliwie najlepszego materiału epitaksjalnego, dalej używana będzie forma MOVPE. Ta metoda wzrostu polega ona na wprowadzeniu do reaktora, w strumieniu gazu nośnego, związków będących prekursorami odpowiednich pierwiastków, wchodzących w skład powstającego materiału. Próbkę, badane w ramach tej pracy doktorskiej, wyhodowane



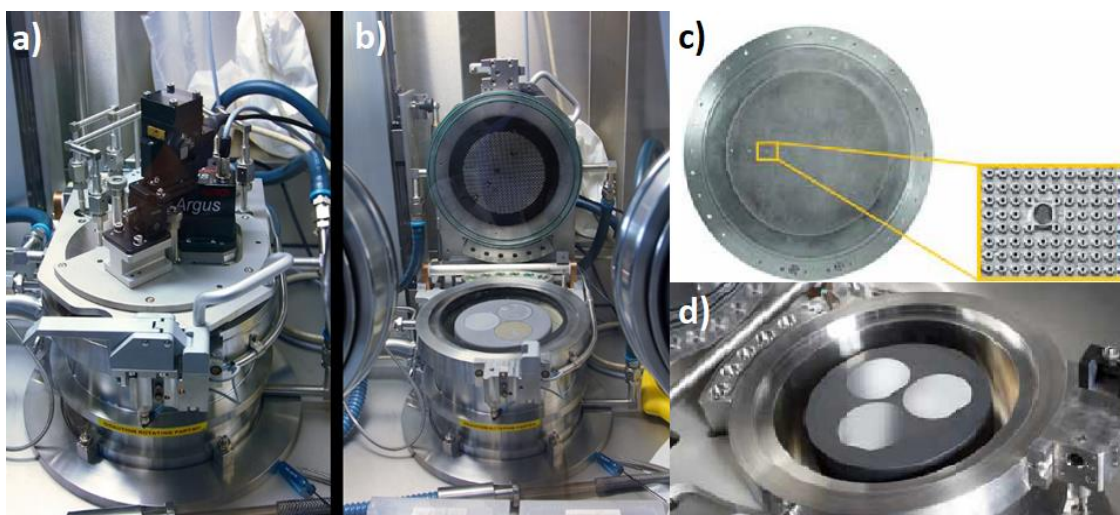
Rysunek 2.3 Laboratorium MOVPE w Centrum Nowych Technologii UW. Na pierwszym planie - urządzenie do epitaksji firmy AIXTRON (zdjęcie wykonane przez mgr. K. Pakułę).

zostały w układzie AIXTRON CCS 3x2" (Rys.2.3). Wspomnianym gazem nośnym może być wodór lub azot. Również część prekursorów występuje od razu w postaci gazowej ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  itp.), umieszczone są one w szafie gazowej (Rys.2.3). Azot, wodór i amoniak, zanim dostaną się do układu, trafiają do oczyszczalników firmy Entegris (Rys. 2.3). W każdym z nich znajdują się dwie kolumny ze złożem, które jest w stanie pochłoniąć zanieczyszczenia z przechodzącego przez nie gazu ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  oraz NHMCs - *non-methan hydrocarbons*). Dwie kolumny zapewniają możliwość pracy w trybie ciągłym – kiedy jedna z nich jest w trakcie regeneracji (w wysokiej temperaturze i w obecności wodoru), układ przełącza zawory w taki sposób, żeby gazy procesowe przepływały przez drugą. Dzięki oczyszczalnikom minimalizowana jest ilość atomów innych pierwiastków wchodzących do reaktora.

Związki metaloorganiczne (zwykle w postaci ciekłej, z wyjątkiem stałego TMIIn) znajdują się w metalowych *bubblers* (Rys. 2.4 a) a ich temperatura jest stabilizowana za pomocą termostatów (Rys. 2.4 b). Gaz nośny dostaje się do *bubblera* rurką wejściową, tworząc w cieczy bąble (stąd nazwa *bubble* – z ang. bańka, bąbelek), metaloorganika paruje do ich wnętrza i jest z nimi porywana do drugiej rurki – wyjściowej (Rys. 2.4 a). Stamtąd, przez instalację gazową, jest przenoszona dalej do reaktora. Kontrolery przepływów oraz ciśnienia pozwalają na bardzo precyzyjne sterowanie ilością gazów docierających do reaktora (Rys. 2.4 b).

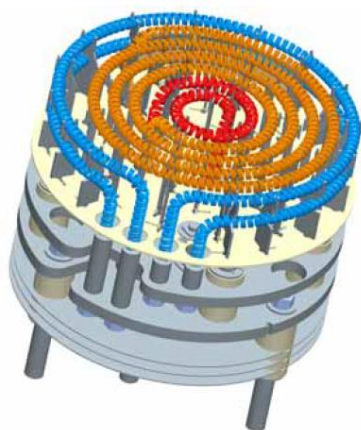


Rysunek 2.4 a) Pusty bubbler po wykorzystanej metaloorganice glinowej (TMAI), b) wnętrze szafy z bubblerami.



Rysunek 2.5 a) Zamknięty oraz b) otwarty reaktor typu showerhead, c) budowa pokrywy, d) grafitowy susceptor z 3 kieszeniami na podłoża dwucalowe. Zdjęcia a) i b) zrobione przez mgr. Krzysztofa Pakułę, c) i d) pochodzą z [123].

W stosowanym na Uniwersytecie Warszawskim urządzeniu zainstalowany jest reaktor typu *showerhead* (Rys. 2.5 a). Umieszczony jest on w komorze rękawicowej - *glovboxie* (Rys. 2.3). W jego zamykanej od góry pokrywie znajdują się otwory o średnicy 0.6 mm (100 otworów/cal<sup>2</sup>, Rys. 2.5 c), przez które wydostają się na podłoża reagenty. Taka konstrukcja ogranicza reakcje prekursorów w fazie gazowej, dzięki czemu zwiększa się efektywność wzrostu. Związki trafiają na krystaliczne podłoża umieszczone w kieszeniach *susceptora* (Rys. 2.5 d) i właśnie tam zachodzi epitaksja. Wykonany z grafitu *susceptor* pokryty jest warstwą węgla krzemu o grubości 100 μm, w celu uniknięcia degradacji pod wpływem temperatury i kontaktu z różnego rodzaju związkami chemicznymi (w szczególności z amoniakiem). Możliwe jest jednoczesne ułożenie



Rysunek 2.6 Układ cewek grzejnych: centralna (czerwony), środkowa (pomarańczowy) i zewnętrzna (niebieski) [123].

na nim aż trzech dwucalowych podłoży. *Susceptor* umieszczony jest nad grzejnikiem (Rys. 2.6), składającym się z trzech stref grzejnych. W warunkach pracy przed przebudową, w jakich wyhodowane zostały wszystkie próbki będące przedmiotem tej rozprawy, umożliwiał on uzyskiwanie temperatur do 1575°C zadanych na termoparze umieszczonej w samym środku cewki centralnej (Rys. 2.6). Odpowiadało to temperaturze rzeczywistej na powierzchni podłoża, mierzonej pirometrem optycznym, na poziomie 1300°C. Cały układ obraca się w trakcie wzrostu, żeby zapewnić lepszą jednorodność otrzymywanego materiału.

Ciśnienie również można kontrolować w dość szerokim zakresie: od 0 mbar do 1300 mbar. Odpowiada za to pompa *Ebara ESA25-D*, umieszczona bezpośrednio pod reaktorem. Zarówno reaktor jak i pompa wymagają ciągłego chłodzenia. Jest ono



zapewnione przez układ dwóch wymienników ciepła firmy *Affinity*, korzystających z wody krążącej w układzie zamkniętym. W odpowiednio dobranych warunkach temperatury, ciśnienia i przepływów, na powierzchni podłoża zachodzi reakcja chemiczna. W jej wyniku powstaje związek półprzewodnikowy, a uboczne produkty przepływają wraz z gazem nośnym do systemu oczyszczania. Za zubożenie gazów odpowiada system oczyszczania gazów wylotowych – *scrubber* (Rys. 2.7), w którym znajdują się trzy zbiorniki, wypełnione aktualnie roztworami  $H_2SO_4$  – każdy o innym stężeniu. Dzięki takiemu systemowi, amoniak, który nie został zużyty w trakcie procesu,



Rysunek 2.7 System oczyszczania gazów wylotowych (*scrubber*).

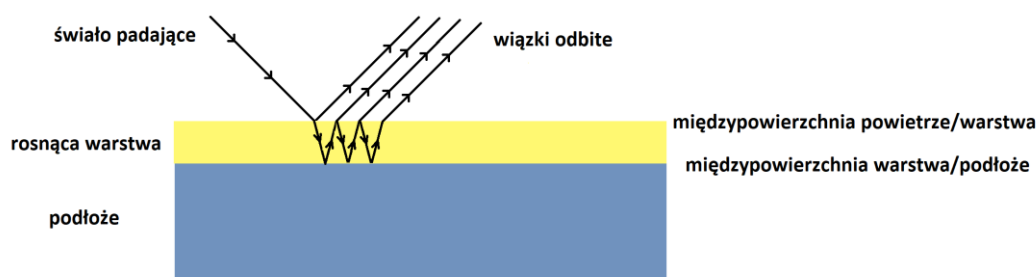
zostaje zubożony do siarczanu (VI) amonu, a pozostałe, nieszkodliwe gazy mogą przez układ wentylacji trafić do atmosfery.

Półprzewodniki wyhodowane metodą MOVPE charakteryzują się dużą jednorodnością i czystością. Jednocześnie daje ona możliwość otrzymywania dużych ilości materiału w jednym procesie, co nie pozostaje bez znaczenia dla zastosowań w przemyśle. Ogromną zaletą tej techniki, w porównaniu do innych, są duże prędkości wzrostu, osiągające wielkości od 0.01 do 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  w zależności od zastosowanych parametrów wzrostu i hodowanego materiału. Wszystko to sprawia, że mimo drogich i niebezpiecznych dla zdrowia odczynników, MOVPE jest technologią najczęściej stosowaną do produkcji laserów, tranzystorów, diod świecących (żarówki LED) i innych struktur półprzewodnikowych.

## 2.2.2 Systemy monitorowania procesu wzrostu

Bardzo dużą zaletą wzrostów prowadzonych w laboratorium MOVPE na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, jest możliwość obserwowania *in situ* takich właściwości jak odbicie od rosnącej warstwy oraz rozkład temperatury na *susceptorze* (system ARGUS). Dostarcza to dodatkowych informacji, nie tylko o przebiegu procesu wzrostu, ale też o gotowym produkcie. Pozwala dokładniej zrozumieć mechanizmy odpowiadające za efektywność syntezy, powstawanie defektów, chropowacenie powierzchni, rozkład reagentów na powierzchni podłoża i kinetykę zachodzących reakcji.

### Interferometr wielopodłożowy (Multi Wafer Interferometer – M.W.I.).



Rysunek 2.8 Schemat przebiegu wiązki światła w trójwarstwowym układzie.

Rosnącą warstwę wraz z podłożem umieszczoną w powietrzu można traktować jako trójwarstwowy układ (Rys. 2.8). Sygnał docierający do detektora jest wynikiem interferencji wiązki odbijającej się bezpośrednio od powierzchni warstwy z wiązką, która odbiła się od międzypowierzchni warstwa – podłoże, przechodząc przez transparentny materiał o innym współczynniku załamania niż dla podłoża. Dla wiązki padającej prostopadle do powierzchni, intensywność odbicia takiego sygnału można przedstawić za pomocą następującego wzoru, uwzględniającego wielokrotne odbicia w rosnącej warstwie (1):

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 x e^{-\alpha d} + 2(r_1 r_2 \cos \Delta e^{-\alpha d})}{1 + r_1^2 r_2^2 x e^{-\alpha d} + 2(r_1 r_2 \cos \Delta e^{-\alpha d})} \quad (1)$$

gdzie:

$d$  – grubość warstwy,

$\alpha$  – współczynnik absorpcji warstwy,

$r_1, r_2$  – współczynniki odbicia Fresnela dla międzypowierzchni warstwa – powietrze i warstwa – podłoże (wzory 2 i 3):

$$r_1 = (n_w - 1)/(n_w + 1) \quad (2)$$

$$r_2 = (n_p - n_w)/(n_p + n_w) \quad (3)$$

$n_p$  – współczynnik załamania podłoża,  
 $n_w$  – współczynnik załamania warstwy.

Odległość od kolejnych maksimów interferencyjnych zależy od długości fali światła padającego na próbkę i można ją obliczyć z następującego wzoru (4):

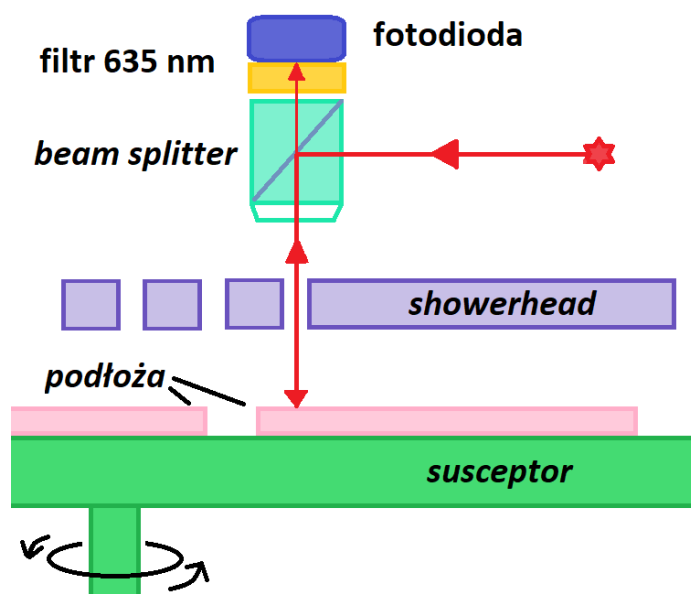
$$2\pi = \Delta = \frac{4\pi d n_w}{\lambda} \quad (4)$$

$\lambda$  – długość fali stosowana do pomiaru odbicia,

$\Delta$  – różnica faz interferujących wiązek.

Dla materiałów przezroczystych maksima i minima odbicia nie powinny zmniejszać intensywności podczas wzrostu. Jeżeli tak się dzieje, oznacza to, że warstwa zaczyna albo absorbować daną długość fali, albo materiał staje się chropowaty i zaczyna rozpraszać promieniowanie i z czasem maleje ilość sygnału trafiającego do detektora. Dzięki temu, podczas wzrostu można w pewnym stopniu ocenić, czy przebiega on tak jak powinien. Ilość pojawiających się ekstremów pozwala natomiast oszacować grubość materiału, a wartość współczynnika odbicia – jego współczynnik załamania.

Układ pomiarowy jest zamocowany na górnej powierzchni pokrywy reaktora (Rys. 2.5 a).



Rysunek 2.9 Schemat blokowy przedstawiający zasadę działania interferometru.

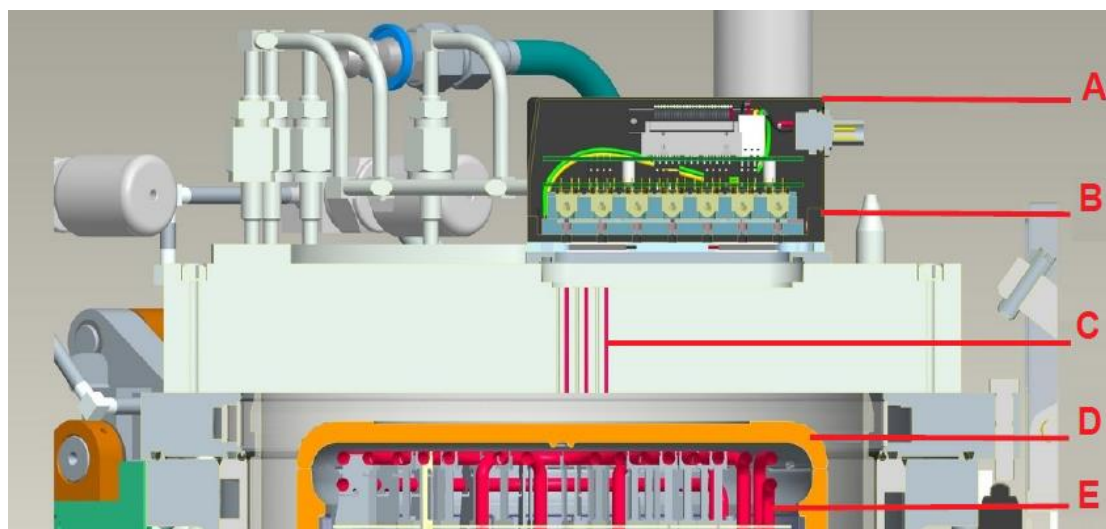
Czarna kostka to głowica optyczna, do której kierowane jest światło diody laserowej o długości fali 635 nm. Pada ono na sześcienny dzielnik wiązki (*beam splitter*), który kieruje jej część do reaktora, prostopadle do podłoża umieszczonych w kieszeniach *susceptora*. Po odbiciu się od podłoża, wiązka wraca tą samą drogą, przez *beam splitter* i jej część kierowana jest do fotodiody (Rys. 2.9) [124]. Na podstawie

intensywności światła padającego na fotodiodeę rysowany jest wykres zależności odbicia od czasu wzrostu - interferogram. Z takiej krzywej można odczytać mnóstwo informacji – jak w danym momencie wygląda powierzchnia, czy jest gładka czy chropowata, jaki jest współczynnik załamania rosnącego materiału, jaka grubość materiału wyrosła na powierzchni podłoża.

### **ARGUS – system profilowania pirometrycznego.**

Drugie urządzenie do pomiarów *in situ* – ARGUS – jest pirometrem optycznym. Rozgrzewane ciało – w tym wypadku *susceptor* i leżące na nim podłoża, zaczynają emitować promieniowanie elektromagnetyczne. Poziom promieniowania, zgodnie z prawem Plancka, przeliczony jest na temperaturę. Niewielka część wyemitowanego promieniowania przedostaje się przez otwory *showerhead'a* i trafia do fotodetektorów, które są zamontowane nieruchomo, podczas gdy *susceptor* z próbkami rotuje podczas procesu (Rys. 2.10). Dzięki temu możliwe jest skanowanie całej powierzchni i obserwowanie mapy rozkładu temperatury podczas wzrostu. Utrzymanie takiej samej temperatury w środku i na brzegach *susceptora* jest bardzo ważne dla zachowania jednorodności otrzymywanych warstw.

Dzięki posiadaniu opisanego systemu możliwy jest odczyt rzeczywistej temperatury wzrostu. Bardzo często odbiega ona od wartości zadanych na termoparze, wykorzystywanej w układzie kontroli mocy grzejników. Różnice te wynikają z wielu różnych czynników, zależą od: zastosowanego gazu nośnego, odległości pomiędzy podłożem a pokrywą reaktora, całkowitych przepływów gazów przez reaktor, rodzaju stosowanego podłoża itp. Właśnie dlatego wyposażenie urządzenia w pirometr optyczny jest bardzo cenne – w sytuacji, kiedy temperatura nie osiągnęła pożądanej wartości, wystarczy odpowiednio zmienić tę zadaną na termoparze. Dla niższych temperatur, rzędu 600 °C, wartość na termoparze i rzeczywista, odczytana z pirometru dla podłoża

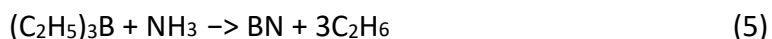


Rysunek 2.10 Przekrój przez reaktor. A – głowica optyczna, B – detektory, C – otwory *showerhead'a*, D – *susceptor*, E – grzejnik [125].

podczas wzrostu, nie odbiegają zbyt od siebie, ale dla temperatury zadanej na 1575 °C dla termopary, rzeczywista temperatura wzrostu wynosi ok. 1300 °C. Brak tej informacji mógłby znacząco zakłócić analizę danych dla próbek wyhodowanych w różnych temperaturach. Temperatury wzrostu podawane w tej pracy zawsze będą wskazaniem odczytanym za pomocą systemu ARGUS.

### 2.3 Otrzymywanie azotku boru metodą MOVPE

Wszystkie próbki zbadane w ramach niniejszej rozprawy zostały wyhodowane w układzie opisanym powyżej (przez mgr. Krzysztofa Pakułę oraz przez autorkę pracy). Gazem nośnym w większości procesów był wodór i jest on domyślny w eksperymentalnej części pracy, ale wykonano też kilkadziesiąt wzrostów w atmosferze azotu (jeśli próbki zostały wyhodowane w azocie, to zawsze będzie to zaznaczone w tekście). Jako prekursor boru stosowany był trietyloboran (TEB) a azotu - amoniak (NH<sub>3</sub>). Azotek boru w reaktorze teoretycznie powstaje zgodnie z sumaryczną reakcją chemiczną zapisaną za pomocą wzoru (5). W rzeczywistości, jest to bardziej skomplikowany, wieloetapowy proces, w którym istotną rolę odgrywa katalityczny wpływ podłoża. Procesy prowadzono w szerokim zakresie parametrów takich jak temperatura, ciśnienie, przepływy amoniaku i TEB.



Jak okazało się w toku prac prowadzonych na Wydziale Fizyki, azotek boru nie zachowuje się podczas wzrostu jak inne związki z rodziny azotków. Należy pamiętać o jego warstwowej budowie i o tym, że kolejne jego płaszczyzny nie są związane kowalencyjnie, ale słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. To w dużej mierze determinuje sposób, w jaki proces będzie przebiegał. Różne mody wzrostu i mechanizmy za nimi stojące zostaną dokładniej opisane w rozdziale 4. Azotek boru można otrzymywać w ogólności dwoma metodami stosowanymi również dla innych materiałów – w modzie ciągłym i pulsacyjnym.

#### 2.3.1 Metoda ciągła - CFG (*Continuous Flow Growth*)

CFG to klasyczna metoda wzrostu, polegająca na jednoczesnym wpuszczaniu do reaktora prekursorów azotu i boru. Wzrost może się odbywać na dwa sposoby: w warunkach przesylenia prekursorem boru, kiedy synteza materiału przebiega bardzo szybko (z prędkością

15-20 nm/min) oraz w warunkach przesylenia amoniakiem, kiedy materiał rośnie bardzo wolno i ma tendencję do samolimitacji, polegającej na znaczącym spowolnieniu prędkości wzrostu [126]. Metoda ta, stosowana dla większości materiałów, w przypadku azotku boru bardzo często wiąże się z chaotyczną syntezą materiału. Żeby uzyskać uporządkowany, epitaksjalny materiał, należy bardzo starannie dobrać parametry wzrostu [29, 127, 128, 129].

### 2.3.2 Metoda pulsacyjna – FME (*Flow-rate Modulation Epitaxy*)

Metoda FME polega na naprzemiennym wpuszczaniu do reaktora prekursorów azotu i boru, gdzie pojedyncze pulsy trwają zaledwie sekundy. Jest to mod wzrostu analogiczny do otrzymywania materiału techniką ALD (*ang. Atomic Layer Deposition*) [130, 131]. Metoda stosowana jest z powodzeniem również podczas wzrostu AlN, tam pozwala ograniczyć udział reakcji pasożytniczych w fazie gazowej i zwiększyć efektywność wzrostu [132]. Również pierwsze próby implementacji podczas wzrostu azotku boru miały na celu zmniejszenie udziału reakcji pasożytniczych [133, 134]. Aktualnie wiadomo, że cykliczne wprowadzanie azotku boru w stan przesylenia borem pozwala przekroczyć ograniczenia związane z dwuwymiarową naturą tego materiału. BN otrzymany w ten sposób zawsze obciążony jest obecnością defektów strukturalnych w sieci kryształu, a co za tym idzie, charakteryzuje się złożoną luminescencją. Metoda umożliwia przekroczenie ograniczenia związanego z samolimitacją wzrostu i pozwala na uzyskanie dobrej strukturalnie warstwy epitaksjalnej osiągającej grubość rzędu dziesiątek nanometrów.

### 3. Metody charakteryzacyjne

Głównymi technikami stosowanymi podczas prowadzonych badań były mikroskopia, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia ramanowska oraz fotoluminescencja. Poniższy opis poszczególnych metod został zawężony wyłącznie do zagadnień istotnych dla dalszej części pracy.

#### 3.1 Mikroskopia

Otrzymane próbki azotku boru charakteryzowane były przede wszystkim za pomocą mikroskopii. Dokładne obejrzenie struktury otrzymanego materiału od razu, bez pracochłonnej analizy, dostarcza informacji o tym, czy wzrost przebiegał tak, jak powinien i czy zastosowane parametry wzrostu pozwoliły osiągnąć zamierzony efekt. W zależności od tego, czy interesująca jest morfologia powierzchni, ogólna gładkość próbki, czy jej wewnętrzna struktura, wykorzystuje się mikroskopię optyczną, elektronową lub sił atomowych.

##### 3.1.1 Mikroskopia optyczna

Tradycyjna mikroskopia optyczna pozwala na wstępne określenie jednorodności próbki i obserwację, czy na jej powierzchni nie pojawiły się trójwymiarowe ziarna o wielkości rzędu pojedynczych mikrometrów. Posiada ona ograniczenia związane z właściwościami światła widzialnego (długość fali), które nie pozwalają osiągnąć przybliżeń większych niż ok. 1500-krotnych [135]. Zgodnie z teorią dyfrakcji Abbe'go przekłada się to na limit rozdzielczości opisany wzorem (6), co dla światła zielonego o długości fali = 500 nm oraz apertury numerycznej równej 1 daje limit 250 nm.

$$d = \frac{\lambda_0}{2NA} \quad (6)$$

$d$  – rozmiar najmniejszego obiektu widocznego z dobrą rozdzielczością [nm],

$\lambda_0$  – długość fali światła stosowanego do obserwacji [nm],

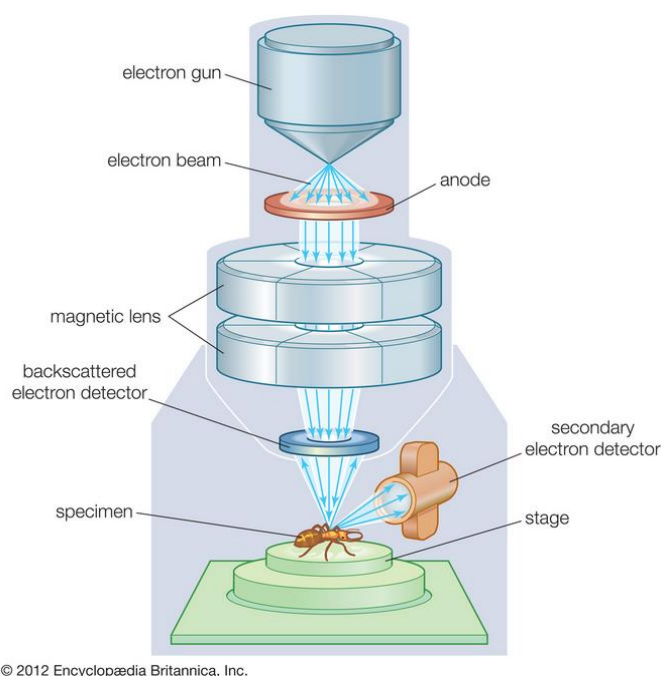
$NA$  – apertura numeryczna przyrządu do obrazowania.

W przypadku azotku boru, tradycyjna mikroskopia optyczna pozwala na szybkie określenie czy próbka jest gładka czy polikrystaliczna, uwidacznia rozseparowane ziarna wielkości

pojedynczych mikrometrów, które są charakterystyczne dla niektórych modów wzrostu. Umożliwia także sprawdzenie jednorodności w skali całej wyhodowanej próbki.

### 3.1.2 Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

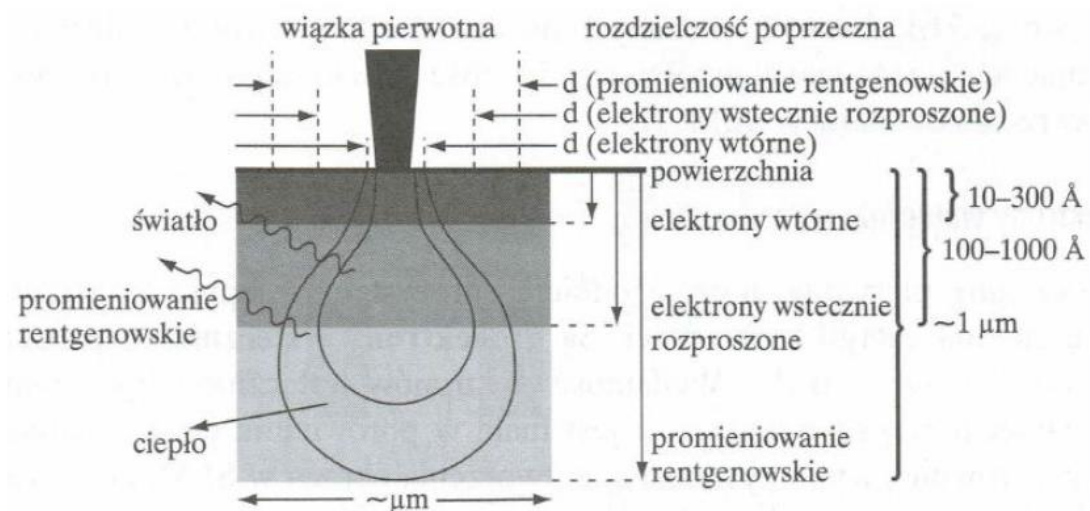
Żeby obejrzeć struktury dokładniej, w skali nanometrów, nie wystarczy tradycyjna mikroskopia optyczna. Sposobem na pokonanie bariery wynikającej z limitu rozdzielczości, jest zastosowanie mniejszych długości fali. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu jest wykorzystanie jako źródła wiązki elektronów, której długość fali może być nawet 100 000 razy mniejsza niż dla światła widzialnego. Przekłada się to na możliwości rozdzielcze rzędu 1 – 5 nm [136].



Rysunek 3.1 Budowa Skaningowego Mikroskopu Elektronowego [137].

Jedną z podstawowych metod stosowanych do charakteryzacji próbek w ramach niniejszej pracy była Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy* – SEM). Polega ona na skanowaniu powierzchni badanej próbki uformowaną i skupioną wiązką elektronów. Są one generowane przez działło elektronowe. Analogiem soczewek optycznych dla tradycyjnej mikroskopii są w tym wypadku soczewki magnetyczne (Rys. 3.1). Dwa główne parametry, którymi można sterować podczas pomiarów, to napięcie przyspieszające oraz natężenie prądu. To ostatnie odpowiada za średnicę wiązki skanującej, a co za tym idzie rozdzielczość powstającego obrazu [138]. Zmieniając napięcie przyspieszające jednocześnie wpływa się na to, jak głęboko wiązka wnika w badaną próbkę i z jakiego obszaru generowany jest sygnał (Rys. 3.2).





Rysunek 3.2 Schemat oddziaływania wiązki elektronów z materiałem podczas badania próbki objętościowej [139].

Atomy próbki mogą oddziaływać z padającymi elektronami na rozmaite sposoby, wytwarzając różnego rodzaju sygnały, dzięki którym możliwe jest odtworzenie morfologii powierzchni, a nawet analiza składu chemicznego badanego materiału. Podstawowym źródłem informacji jest zwykle sygnał generowany przez **elektrony wtórne (SE)**. Są to elektrony niskoenergetyczne, wybite zazwyczaj z atomów położonych przy samej powierzchni badanego materiału podczas emisji wtórnej. Dzięki niewielkiej głębokości wnikania, na ich podstawie można tworzyć obrazy morfologii powierzchni z bardzo dobrą rozdzielczością. **Elektrony wstecznie rozproszone (BSE)** to natomiast elektrony wysokoenergetyczne, które po sprężystym odbiciu opuszczają powierzchnię materiału (głębokość powyżej 50 nm) praktycznie bez straty energii kinetycznej. BSE jest bardzo mało w stosunku do SE. Oprócz informacji o morfologii powierzchni (mniejsza rozdzielczość niż w przypadku SE), niosą także informacje o liczbie atomowej badanego materiału [139].

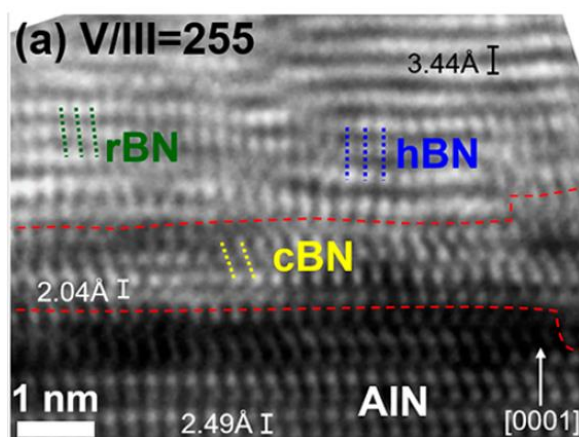
Próbki badane w ramach tej pracy doktorskiej obrazowano za pomocą mikroskopu SEM wbudowanego do układu FEI Helios Nanolab 600 służącego do trawienia wiązką jonów – FIB (ang. *Focus Ion Beam*). Ze względu na nieprzewodzące podłoże, jakim jest szafir oraz izolacyjne właściwości samego azotku boru, badanie mikroskopem SEM było ekstremalnie trudne. Niektóre próbki ładowały się elektrostatycznie tak bardzo, że trudno było uzyskać dla nich ostry obraz. Niemniej jednak było to jedno z głównych narzędzi charakterystycznych podczas przygotowywania tej rozprawy.

### 3.1.3 Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (ang. *Transmission Electron Microscopy* – TEM) to metoda opierająca się na takiej samej zasadzie działania jak mikroskopia SEM. W tym

wypadku również wykorzystywana jest wiązka elektronów, ale detektor zbiera sygnał, który przeszedł przez specjalnie przygotowaną próbkę [140]. Preparatyka próbek do mikroskopii transmisyjnej jest skomplikowana i wymaga dużo czasu. W klasycznym podejściu, rozpoczyna się od sklejenia ze sobą dwóch kawałków próbki, następnie wycina się cienkie lamele, które w kolejnym kroku są szlifowane i jeszcze bardziej pocieniane – najpierw za pomocą *dimplera*, po czym na skutek bombardowania wiązką jonów [141]. Uzyskuje się w ten sposób ekstremalnie cienkie preparaty (o grubości nie przekraczającej 100 nm), przez które elektrony mają szansę być transmitowane do systemu detekcji. Możliwe jest również przygotowywanie preparatu za pomocą urządzenia FIB. Umożliwia to badanie przekroju próbki, oszacowanie jej grubości, określenie stopnia porowatości a nawet – w przypadku zastosowania modu wysokorozdzielczego – zbadanie ułożenia atomów w badanym materiale i występujących w nim defektów.

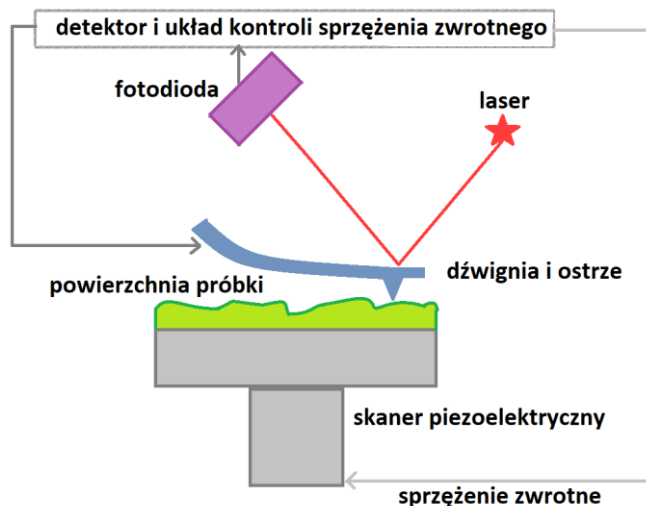
Ze względu na wyjątkową wytrzymałość azotku boru oraz jego zdolność do łatwej delaminacji z podłoża, preparatyka jest bardzo trudna. Mimo wszystko udaje się uzyskiwać obrazy TEM dla tego materiału. Jest to jedna z niewielu metod, dzięki którym możliwe jest rozróżnienie romboedrycznego i heksagonalnego azotku boru (Rys. 3.3).



Rysunek 3.3 Obraz HRTEM (High Resolution TEM) warstwy BN wyhodowanej na podłożu  $Al_2O_3/AlN$  [142].

### 3.1.4 Mikroskopia Sił Atomowych

Ostatnią z technik mikroskopowych, którą wykorzystano w tej pracy jest mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy* – AFM). Pozwala zobrazować powierzchnię badanego materiału z rozdzielczością atomową [143]. Pomiar polega na detekcji ruchów mikrodźwigni, wykonanej z krzemu, sunącej po powierzchni lub ponad nią (tryb kontaktowy lub bezkontaktowy) na skutek jej oddziaływań międzyatomowych z badaną powierzchnią. Dźwignia jest oświetlana wiązką lasera, a jej odchylenia rejestrowane przez fotodetektor. Jeżeli morfologia



Rysunek 3.4 Schemat budowy mikroskopu sił atomowych.

powierzchni zmienia się, również oddziaływania pomiędzy igłą a powierzchnią stają się inne, a przez pętlę sprzężenia zwrotnego koryguje się ustawienia skanera piezoelektrycznego. Sygnał trafiający do detektora przekształcany jest w obraz morfologii powierzchni (Rys. 3.4). Do badań w ramach tej pracy zastosowano mikroskop MultiMode AFM z kontrolerem Nanoscope IIIa (Digital Instruments).

Badanie powierzchni azotku boru metodą AFM często daje dokładniejszy obraz w porównaniu do pomiaru SEM. Metoda ta jest szczególnie przydatna podczas obrazowania cienkich, epitaksjalnych i gładkich próbek, które w mikroskopii elektronowej często są trudne do obejrzenia ze względu na ładowanie się nieprzewodzącego materiału na nieprzewodzącym podłożu. Z drugiej strony, pomiary materiału polikrystalicznego lub takiego, na którym pojawiają się duże, trójwymiarowe obiekty, za pomocą mikroskopii atomowej są bardzo utrudnione, często wręcz niemożliwe, ze względu na możliwość łatwego uszkodzenia lub zabrudzenia igły mikroskopu. Jest to narzędzie do wykrywania bardziej subtelnych zmian.

### 3.2 Dyfrakcja rentgenowska

Drugą, bardzo ważną techniką eksperymentalną, która pozwala na identyfikację badanego materiału jest dyfrakcja rentgenowska. Ta nieinwazyjna metoda umożliwia wyznaczenie stałych sieci badanych struktur krystalicznych. Jest to możliwe dzięki temu, że długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego (0.5 – 2.5 Å) [144] odpowiada rzędem wielkości odległościom pomiędzy atomami w ciele stałym (od kilku do kilkunastu Å). Promieniowanie padające na taką sieć krystaliczną ulega dyfrakcji, którą opisuje prawo Bragga [145]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B \quad (7)$$

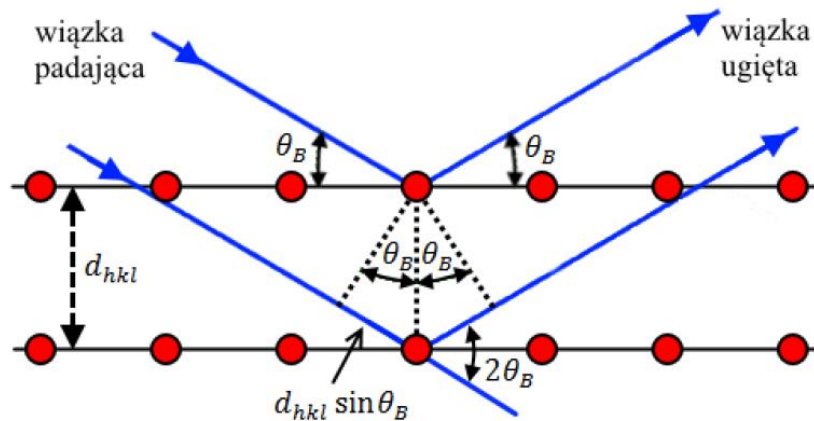
$n$  – rząd dyfrakcji,

$\lambda$  – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego,

$d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa dla płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach Millera  $hkl$ ,

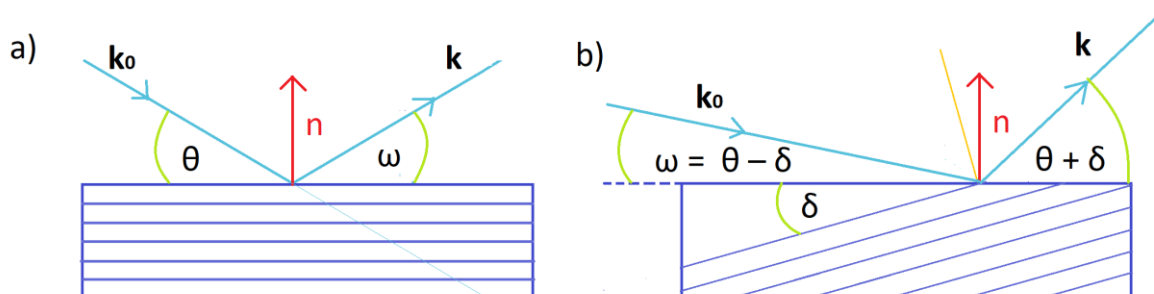
$\theta_B$  – kąt pomiędzy wiązką padającą a płaszczyzną kryształu.

Za pomocą równania (7) możliwe jest znalezienie warunków, jakie muszą być spełnione, żeby wiązki ugięte na kolejnych płaszczyznach ( $hkl$ ) uległy konstruktywnej interferencji. To oznacza, że dla danej struktury krystalicznej istnieje odpowiedni kąt  $\theta_B$ , dla którego spełnione jest prawo Bragga (Rys. 3.5).



Rysunek 3.5 Schemat obrazujący prawo Bragga [146].

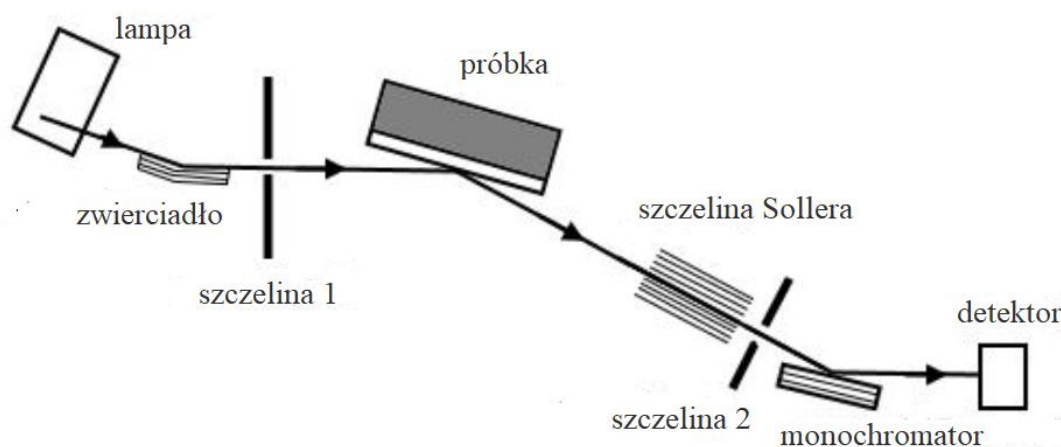
Płaszczyzny krystalograficzne rzadko są równoległe do fizycznej powierzchni próbki, najczęściej są zorientowane do niej pod pewnym kątem. Na rysunku 3.6 przedstawiono schemat pomiaru XRD (ang. *X-ray diffraction*) dla przypadku symetrycznego (Rys. 3.6 a) i asymetrycznego (Rys. 3.6 b). Oprócz kąta  $\theta$  - pomiędzy wiązką padającą o wektorze falowym  $\mathbf{k}_0$  a płaszczyzną krystalograficzną, wyróżnione zostały tu również kąty  $\omega$  - pomiędzy wiązką padającą a fizyczną powierzchnią próbki oraz  $\delta = \theta - \omega$ , określający dezorientację płaszczyzny krystalograficznej próbki względem jej fizycznej powierzchni [147]. Właściwe badanie rentgenowskie polega na kierowaniu wiązki na próbkę i zbieraniu za pomocą detektora sygnału od wiązki ugiętej na kryształ. W wyniku otrzymuje się dyfraktogram będący intensywnością zbieranego sygnału



Rysunek 3.6 Schemat przedstawiający ugięcie wiązki w pomiarze XRD dla sytuacji symetrycznej i asymetrycznej.

w funkcji jednego z kątów (lub w przypadku skanu  $\omega/2\theta$  – obydwu). Jeśli warunki dyfrakcyjne określone prawem Bragga zostaną spełnione, w pomiarze pojawia się maksimum natężenia dla pewnego kąta - odczytując jego wartość można wyznaczyć stałą sieci badanego materiału. Wykonując skany w szerokim zakresie często udaje się zaobserwować kolejne rzędy dyfrakcji lub maksima w innych położeniach, pochodzące od innych związków zawartych w naszej próbce lub od innych płaszczyzn danego kryształu.

Wszystkie wyniki opisane w tej pracy zostały otrzymane za pomocą dyfraktometru X'Pert marki Phillips ze standardowym źródłem promieniowania rentgenowskiego – lampą z anodą miedzianą ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Zwierciadło Bragga formuje wiązkę padającą, natomiast szczelina Sollera oraz monochromator – wiązkę ugiętą, która ostatecznie trafia do detektora (Rys. 3.7).



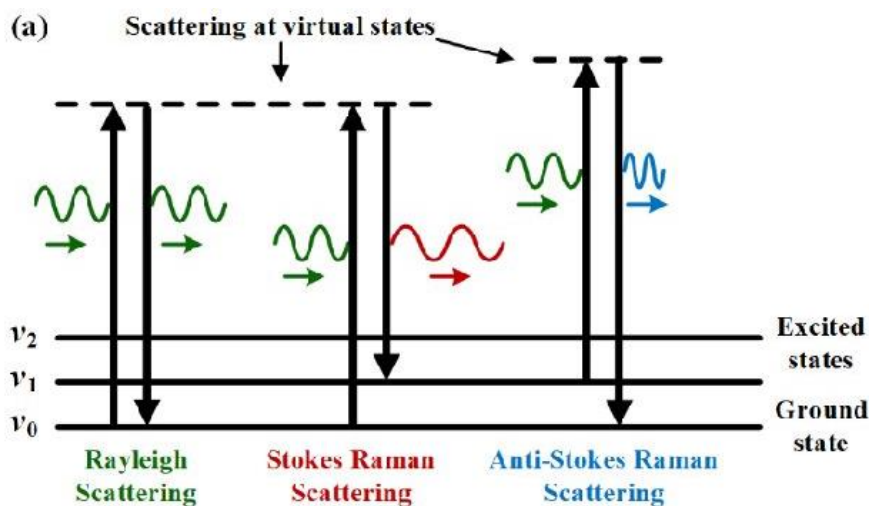
Rysunek 3.7 Schemat biegu wiązki promieniowania rentgenowskiego w układzie pomiarowym [146].

Jak już wspomniano w podrozdziale 1.3.1,  $sp^2$  – BN może występować w dwóch bardzo bliskich krystalograficznie strukturach. Charakterystyczne położenia maksimów pojawiają się w  $26.76^\circ$  dla refleksu 0002 h-BN oraz w  $26.72^\circ$  dla refleksu 0003 r-BN [58]. Dla cienkich próbek bardzo trudno jest zaobserwować kolejne rzędy dyfrakcji, ze względu na małą intensywność takiego sygnału. Najczęściej sygnał zmierzony dla próbek azotku boru, zbadanych w ramach tej pracy, pochodzi od mieszanki r-BN, h-BN oraz t-BN.

### 3.3 Spektroskopia ramanowska

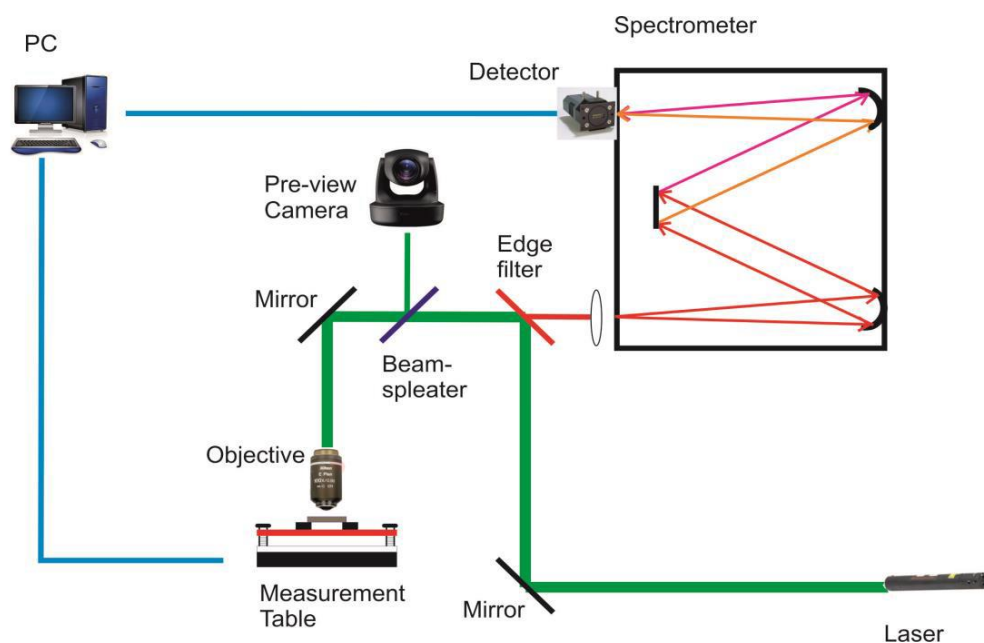
Jedną z metod optycznych badania materiałów półprzewodnikowych jest spektroskopia ramanowska. Światło padające na materię, może być przez nią rozpraszane. Zdecydowana większość rozpraszana jest elastycznie, a więc energia pozostaje niezmienną w stosunku do energii promieniowania pobudzającego (rozpraszanie Rayleigha). Niewielka część rozprasza się jednak

nieelastycznie – energia fotonów zmienia się po interakcji z badanym materiałem. Mówimy wtedy o rozpraszaniu ramanowskim [148]. W przypadku kryształów, zmiana energii fotonu związana jest najczęściej z absorpcją bądź z emisją fononu [149]. Jeśli energia światła rozproszonego jest pomniejszona o energię tego fononu, to w widmie pojawia się tak zwane pasmo stokesowskie, jeśli jest powiększona – antystokesowskie (Rys. 3.8).



Rysunek 3.8 Schemat przedstawiający rozpraszanie elastyczne i nieelastyczne promieniowania padającego na materię. Rysunek z pracy [150].

Energia i intensywność rozproszonego promieniowania są zależne od struktury badanego materiału, co sprawia, że każdy związek ma swoje widmo charakterystyczne, pozwalające na identyfikację tą metodą. Widma te są przedstawiane jako przesunięcie Ramana ( $\text{cm}^{-1}$ ) względem zera, za które jest przyjmowana energia zastosowanego lasera. Pasma stokesowskie

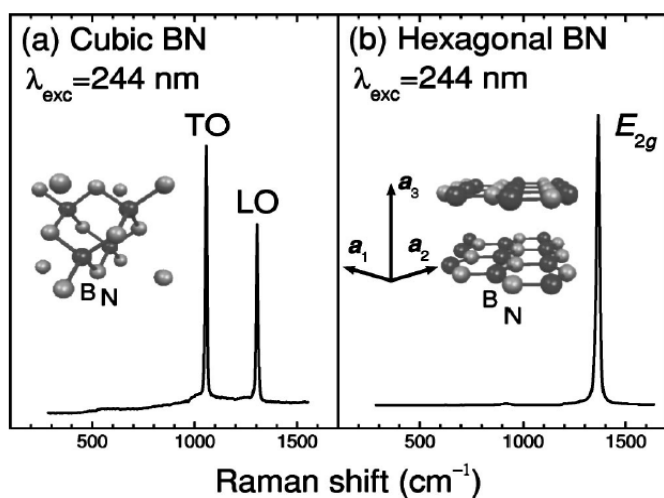


Rysunek 3.9 Schemat układu do pomiaru efektu Ramana [151].

i antystokesowskie mają bardzo małe intensywności w porównaniu do promieniowania Rayleigha, dlatego metoda wymaga zastosowania filtrów dobrze wycinających promieniowanie o długości fali stosowanej do pobudzenia.

Próbki zbadano w układzie Renishaw inVia Raman microscope (Rys. 3.9), stosując jako źródło pobudzające laser Nd-YAG o długości fali 532 nm. Mikroskop pozwala na badanie w powiększeniach od 5-krotnego do 100-krotnego. Plamka lasera dla największego powiększenia ma średnicę  $(350 \pm 10)$  nm [151], co pozwala na bardzo precyzyjne mapowanie próbek z wysoką rozdzielczością.

Heksagonalny azotek boru charakteryzuje się pasmem ramanowskim ok.  $1364 \text{ cm}^{-1}$  [66, 67, 152] dla aktywnego optycznie modu  $E_{2g}$ . Pochodzi ono od drgań atomów boru i azotu w płaszczyźnie w przeciwnych kierunkach. Dla struktury kubicznej, oprócz sygnału w zbliżonej pozycji ( $1304 \text{ cm}^{-1}$ ), pojawia się także pasmo ok.  $1055 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 3.10), dzięki któremu możliwe jest rozróżnienie tych dwóch struktur za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Romboedryczny BN również charakteryzuje się drganiami występującymi dla h – BN, jednak według pracy [69] powinien się pojawić dodatkowy mod ok.  $790 \text{ cm}^{-1}$ , dla polaryzacji prostopadłej do powierzchni.



Rysunek 3.10 Widmo ramanowskie dla kubicznego i heksagonalnego azotku boru pobudzone promieniowaniem o długości fali 244 nm [152].

a podłożem. Szerokość pasma świadczy o jakości krystalograficznej materiału – im szersze pasmo, tym więcej defektów, na których fonon może się rozprasać. Intensywność informuje o objętości badanego materiału – im jest większa, tym grubsza jest badana warstwa.

Szerokość półwkowa pasma  $E_{2g}$  dla najlepszego materiału objętościowego osiąga wartość około  $5 \text{ cm}^{-1} - 8 \text{ cm}^{-1}$  [153, 154], natomiast dla najlepszych warstw epitaksjalnych około  $25 \text{ cm}^{-1}$  [134]. Prowadzone badania pozwoliły zaobserwować przesuwanie się maksimum pasma od wartości  $1370 \text{ cm}^{-1}$  dla monowarstwy do  $1366 \text{ cm}^{-1}$  dla materiału objętościowego

W przypadku próbek hodowanych na szafirze bardzo trudny do zaobserwowania, ze względu na pojawiający się w podobnej pozycji sygnał od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z parametrów pasma można wywnioskować wiele istotnych informacji na temat jakości próbki. Położenie mówi o naprężeniach jakie pojawiają się w materiale, przykładowo na skutek interakcji pomiędzy wyhodowaną warstwą

[155, 156, 157]. Informacja ta jest bardzo istotna podczas analizy bardzo cienkich warstw, kiedy należy uwzględnić nie tylko ilość pojedynczych warstw materiału, ale także naprężenia pojawiające się na skutek ich oddziaływania z szafirowym podłożem.

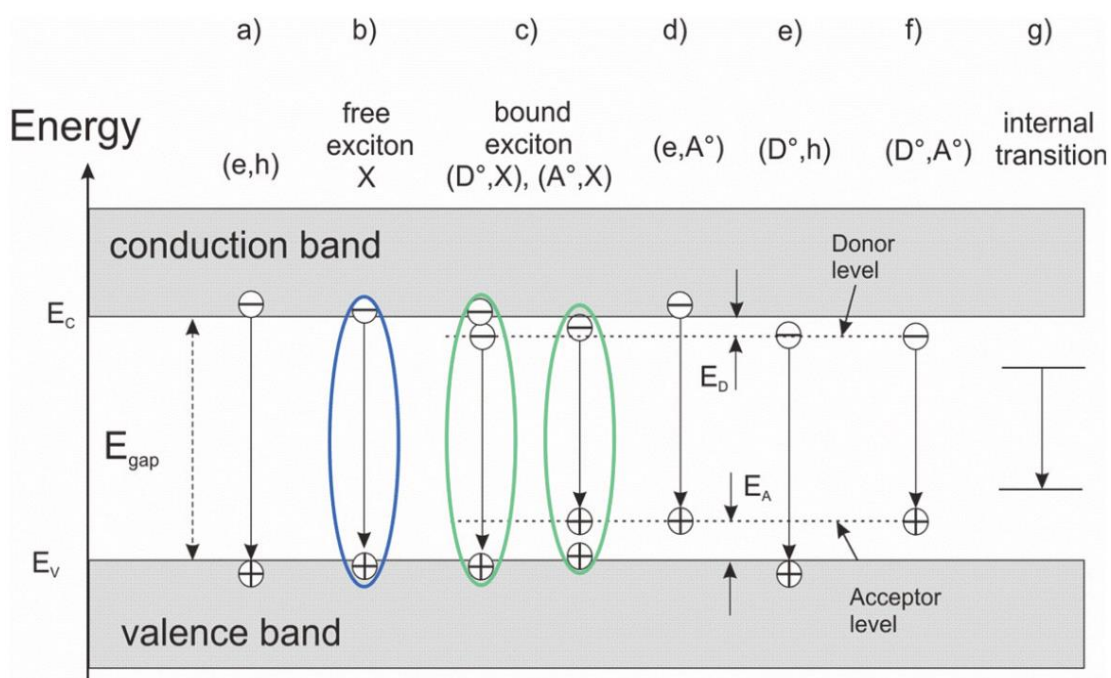
### 3.4 Pomiar fotoluminescencji

Spektroskopia luminescencyjna polega na analizie promieniowania elektromagnetycznego wyemitowanego przez materiał, który mógł zostać pobudzony na różne sposoby: termicznie (termoluminescencja), elektrycznie (elektroluminescencja), podczas reakcji chemicznej (chemiluminescencja) itp. Metodą szeroko stosowaną w fizyce ciała stałego jest natomiast luminescencja pobudzana promieniowaniem elektromagnetycznym – fotoluminescencja [158]. Atomy w badanej próbce, poprzez absorpcję fotonu przechodzą ze stanu podstawowego do wzbudzonego. W następnym kroku mogą zrelaksować do stanu pośredniego i finalnie wracają do poziomu podstawowego przy jednoczesnej reemisji fotonów [159]. Teoretycznie, idealne i pozbawione defektów półprzewodniki i izolatory powinny wykazywać niezerowy sygnał fotoluminescencyjny jedynie podczas pobudzania promieniowaniem o energii większej niż ich przerwa energetyczna. Jest to związane z przeskoczeniem elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a następnie emisją fotonu kiedy ten elektron rekombinuje z dziurą z pasma walencyjnego. Rzeczywiste kryształy posiadają jednak w swojej strukturze defekty i zanieczyszczenia, które powodują pojawienie się wewnątrz przerwy energetycznej innych, dozwolonych poziomów. Spektroskopia fotoluminescencyjna pozwala na badanie takich stanów i wyciąganie wniosków na temat defektów obecnych w danej strukturze. W tym celu oprócz pobudzania powyżej przerwy energetycznej możliwe jest również wzbudzanie przejść promieniowaniem o energii fotonów mniejszej niż wielkość przerwy energetycznej.

Na rysunku 3.11 przedstawiono możliwe procesy rekombinacji promienistej w półprzewodnikach [160]. Wcześniej wspomniana rekombinacja pasmo walencyjne – pasmo przewodnictwa (Rys. 3.11 a) dominuje w temperaturze pokojowej dla idealnego kryształu bez defektów. Emisja może zachodzić dla większych energii niż wartość przerwy energetycznej przy zastosowaniu odpowiedniego pobudzenia, ale jeśli w strukturze nie ma defektów, to nie może przyjmować wartości mniejszych niż  $E_g$ . Dla niskich temperatur elektron i dziura tworzą związane pary zwane ekscytonami (X). Wtedy ich energia zostaje zmniejszona o energię wiązania, która zwykle przyjmuje wartości z zakresu 5 – 50 meV (Rys. 3.11 b). Ekscyton może zostać związany na płytkich domieszkach, stąd kolejne procesy gdzie rekombinuje ekscyton związany na neutralnym donorze ( $D^0$ , X) lub akceptorze ( $A^0$ , X) (Rys. 3.11 c).



Rekombinacja promienista może odbyć się bez udziału ekscytonu. Elektron może rekombinować z dziurą związaną na płytkim poziomie akceptorowym ( $e, A^0$ ) (Rys. 3.11 d) lub z płytkiego poziomu donorowego bezpośrednio do pasma walencyjnego ( $D^0, h$ ) (Rys. 3.11 e). Szerokie linie w widmie fotoluminescencji mogą świadczyć o tym, że w danym materiale zachodzi kolejny rodzaj rekombinacji promienistej – rekombinacja donor – akceptor ( $D^0, A^0$ ) (Rys. 3.11 f). Zjonizowane donory i akceptory o przeciwnym ładunku elektrycznym oddziałują między sobą kulombowsko, a siła tego oddziaływania wpływa na położenie maksimum. Jest ona bezpośrednio zależna od fizycznej odległości pomiędzy poszczególnymi, naładowanymi defektami. Duża koncentracja defektów oznacza dużą liczbę różnych oddziaływań, co w rezultacie poszerza pasmo luminescencyjne zarówno w stronę większych jak i mniejszych od wartości średniej energii.



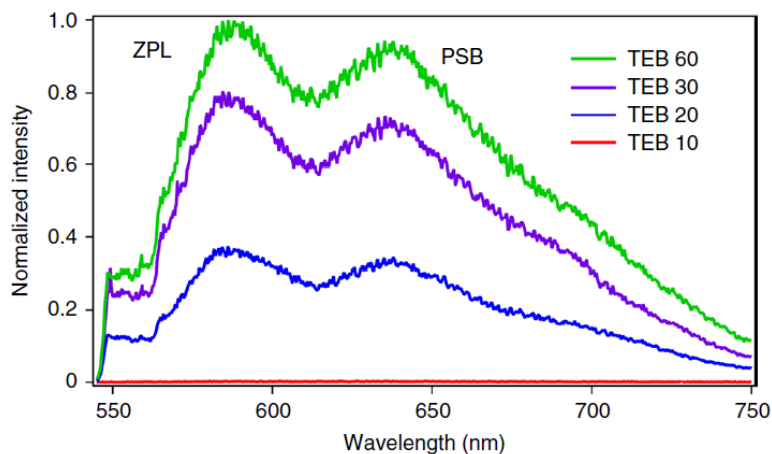
Rysunek 3.11 Schemat przedstawiający możliwe przejścia promieniste w półprzewodniku, gdzie  $e$  – elektrony,  $h$  – dziury,  $A^0$  – neutralny akceptor,  $D^0$  – neutralny donor [160]

Przygotowane próbki badano przede wszystkim w układzie LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) przystosowanym zarówno do pomiarów fotoluminescencji jak i efektu Ramana, ale również w przedstawionym już układzie Renishaw inVia Raman microscope (Rys. 3.9). Pierwszy z nich jest wyposażony w detektor chłodzony ogniwem Peltiera. Stowarzyszone z nim lasery pozwalają na badanie widm fotoluminescencji pobudzanych promieniowaniem o długości fali 325 nm, 473 nm, 532 nm oraz 633 nm. Sygnał jest zbierany przez mikroskop Olympus BX61. Ze względu na badania prowadzone w szerokim zakresie stosowano siatkę dyfrakcyjną z 300 liniami/mm.

Zagadnienie fotoluminescencji w azotku boru jest skomplikowane. Pierwsza trudność związana jest z dużą wartością  $E_g$ , wymagającą posiadania źródła pobudzającego w zakresie DUV. Nie jest to zbyt popularny zakres długości fal do pomiarów dla tradycyjnych ciał stałych. Drugim utrudnieniem nadal jest jakość materiału otrzymywanego metodami epitaksjalnymi, poziom zdefektowania takiego azotku boru jest na tyle duży, że widmo składa się z szerokich pasm, nakładających się na siebie i reagujących w różny sposób na zmiany temperatury i naświetlanie promieniowaniem elektromagnetycznym.

Dotychczas zajmowano się badaniem fotoluminescencji w azotku boru dla trzech różnych obszarów energetycznych. Pierwszy – blisko przerwy energetycznej, ok. 5.3 eV - został przypisany zarówno przez Du [161] jak i Musser'a [162] rekombinacjom par donor – akceptor. Interpretacja ta została zakwestionowana przez Westona [81], który w swojej pracy przekonuje, że w azotku boru możliwa jest wyłącznie formacja głębokich domieszek, co wyklucza podejrzenie tego przejścia jako rekombinacji par płytki donor – akceptor. Niżej energetyczne pasma fotoluminescencyjne były przypisywane luce azotowej ( $V_N$ ) – 3.6 eV [163], kompleksowi  $V_N$  z innym defektem – 4.1 eV [164], rekombinacji  $C_B$  z dziurami z pasma walencyjnego – 3.7 eV [81], dimerowi węglowemu, gdzie atomy węgla są umieszczone w pozycji boru i azotu ( $C_B C_N$ ) – 4.08 eV [165, 166].

W ramach tej pracy doktorskiej zbadano przede wszystkim fotoluminescencję dla najniższych energii – w zakresie od 470 do 1000 nm (ok. 2.6 – 1.24 eV). W obszarze tym znajdują się między innymi źródła pojedynczych fotonów badane przez Trana [167], Tawfika [168] Hayee [169] oraz Sajida [170]. Turiansky [171] przypisuje luminescencję z maksimum w 2.06 eV obecności DB (ang. *dangling bonds*) powstałych wokół luki azotowej lub borowej. Z kolei Chugh [134] i Mendelson [172] wiążą luminescencję z linią zerofononową (ZPL – ang. zero phonon line) ok. 585 nm (Rys. 3.12) bezpośrednio z parametrami wzrostu BN metodą MOVPE. Pokazują



Rysunek 3.12 Widmo fotoluminescencji azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE z pracy [172].

zależność pomiędzy intensywnością opisaną luminescencji a przepływem TEB i przypisują pasmo 585 nm obecności węgla w strukturze próbki.

Najniżej energetyczne pasmo, według literatury pojawiające się eksperymentalnie ok. 850 nm [173] lub według teorii ok. 756 nm [174] wiązane jest jednoznacznie z naładowaną ujemnie luką borową  $V_B^-$ .

Pojawiające się w literaturze rozbieżności w interpretacji widm luminescencyjnych powodują, że nadal jest to temat wart badań i dokładniejszej analizy. Zyskanie kontroli nad obecnością defektów w azotku boru dałoby potężne narzędzie przy projektowaniu kolejnych urządzeń na nich bazujących.

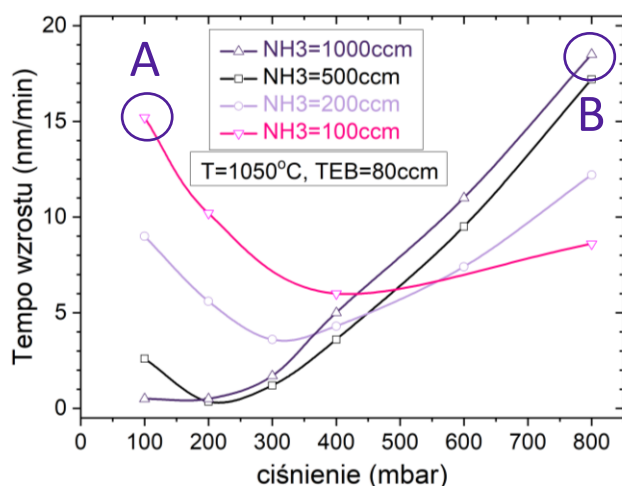
## 4. Wpływ parametrów wzrostu na właściwości optyczne i strukturalne azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE

### 4.1 Badane próbki

Wszystkie próbki zbadane w ramach pracy doktorskiej zostały otrzymane metodą MOVPE, szczegółowo opisaną w rozdziale 2. Zbadano próbki wyhodowane w różnych modach wzrostu, w szerokim zakresie parametrów, co umożliwiło porównanie azotku boru o skrajnie różnych właściwościach. Można je podzielić zasadniczo na siedem grup (A – G), których wzrost opisano szczegółowo w tym podrozdziale. Dokładne omówienie właściwości strukturalnych i optycznych wszystkich grup próbek stanowi zasadniczą treść rozdziału 4.

#### 4.1.1 Próbki typu A i B, wyhodowane metodą ciągłą

Podczas wzrostu CFG amoniak i TEB docierają do reaktora jednocześnie (podrozdział 2.3.1). Podczas badań nad prędkością wzrostu prowadzonych przez K. Pakułę [126] zaobserwowano,



Rysunek 4.1 Zależność prędkości wzrostu BN od ciśnienia w reaktorze dla modu CFG, wyznaczona dla różnych przepływów amoniaku podczas wzrostu. Wykres na podstawie pracy [126].

że efektywna synteza w tym mo-dzie, w stosunkowo niskiej tem-peraturze (nie większej niż 1200°C) zachodzi w dwóch skraj-nie różnych reżimach: dla grupy A w warunkach niskiego ciśnienia i małego przepływu amoniaku (ang. *low ammonia, low pressure* - LALP) i dla grupy B w warunkach wysokiego ciśnienia i dużego przepływu amoniaku (ang. *high ammonia, high pressure* – HAHP)

(Rys. 4.1). W przypadku wzrostu typu LALP, duża ilość TEB w stosunku do amoniaku (mały współ-czynnik V/III) umożliwia gęste zarodkowanie na powierzchni wokół atomów boru. Przy dużym przepływie amoniaku, ale w warunkach niskiego ciśnienia wzrost gwałtownie hamuje, ponieważ przesycenie amoniakiem i stosunkowo mała ilość dostępnych atomów boru nie sprzyjają dalszemu wzrostowi. Dopiero zwiększenie ciśnienia zapobiega uciekaniu prekursorów

z powierzchni szafiru i zwiększenie prędkości wzrostu. Okazuje się, że wyhodowanie porównywalnej ilości materiału w tych dwóch reżimach skutkuje powstaniem azotku boru o zupełnie różnych właściwościach strukturalnych i optycznych, co zostanie szczegółowo opisane w głównej części niniejszej pracy.

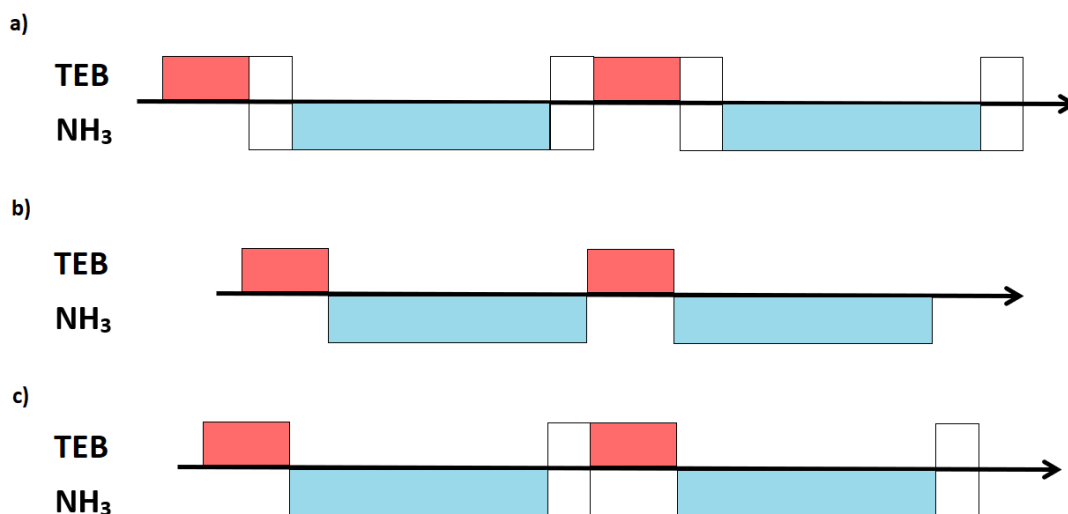
#### 4.1.2 Próbki typu C, wyhodowane metodą ciągłą w wysokiej temperaturze i z dużym stosunkiem V/III

Tak jak już powyżej wspomniano i co widać na rysunku 4.1, pewne kombinacje parametrów wzrostu w trybie CFG prowadzą do znaczącego spowolnienia wzrostu azotku boru. Jak okaże się w tym rozdziale, jest to związane z powstawaniem cienkiej warstwy epitaksjalnej o dobrej jakości optycznej i strukturalnej. W większości przypadków, wzrost próbek w modzie HAHP (typu B) zawsze jest związany z wytworzeniem cienkiej warstwy epitaksjalnej bezpośrednio na powierzchni szafiru. Dopiero potem, na takim gładkim azotku boru pojawiają się trójwymiarowe ziarna i przebieg procesu zmienia charakter ze wzrostu 2D w płaszczyźnie, na wzrost 3D we wszystkich kierunkach, zakończony powstaniem materiału polikrystalicznego. W zależności od temperatury, ciśnienia i przepływów może się to stać już w 5 minut po rozpoczęciu procesu, jak również dopiero w ciągu 2 godzin od tego momentu. Większy stosunek V/III, większe ciśnienie i wyższa temperatura mogą znacząco wydłużyć czas, kiedy warstwa będzie rosła równoległe do powierzchni. Jednak w zakresie temperatur do 1300°C, niezależnie od zastosowanych parametrów, w modzie CFG nie udaje się uzyskać gładkiej warstwy, bez trójwymiarowych ziaren na powierzchni, grubszej niż ok. 5 nm. Otrzymane w ten sposób próbki dalej będą nazywane próbkami typu C – kiedy mod HAHP nie został jeszcze zdominowany przez wzrost 3D.

#### 4.1.3 Próbki typu D, wyhodowane metodą pulsacyjną

Kolejny mod wzrostu, polegający na naprzemiennym wpuszczaniu do reaktora prekursorów azotu i boru (podrozdział 2.3.2), pozwala osiągać gładkie warstwy epitaksjalne o większej grubości (nawet ponad 50 nm) – azotek boru typu D. Pojedyncze pulsy trwają zaledwie sekundy (czasami nawet ułamki sekund). W ogólności sekwencja składa się z pulsu amoniakowego, *interrupt'u*, kiedy do reaktora nie doptywa żaden z prekursorów, pulsu borowego i kolejnego *interrupt'u* (Rys. 4.2 a). W ramach prac prowadzonych przez K. Pakułę testowano różne kombinacje pulsów i *interrupt'ów* (Rys. 4.2) i w rezultacie wywnioskowano, że *interrupt* po pulsie borowym nic nie zmienia, natomiast ten po pulsie amoniakowym jest na tyle istotny, że powoduje

wyflukanie amoniaku z reaktora i umożliwia stworzenie warunków przesycenia borem w pulsie TEB, co napędza wzrost (Rys. 4.2 c). Ostatni ze schematów został przyjęty i jest stosowany jako domyślny podczas wzrostów azotku boru w laboratorium MOVPE na Wydziale Fizyki UW.



Rysunek 4.2 Schemat przedstawiający różne sekwencje pulsów TEB i  $NH_3$  oraz interruptów pomiędzy nimi we wzroście FME: a) interrupt po pulsie amoniakowym i po pulsie TEB, b) wzrost bez interruptów, c) interrupt jedynie po pulsie amoniakowym.

Wszystkie próbki azotku boru typu **D** wykazują podobny trend jeśli chodzi o właściwości optyczne i strukturalne, w szczególności posiadają dość silną luminescencję w obszarze widzialnym, która świadczy o obecności defektów w strukturze azotku boru. Pojawiają się jednak pewne różnice dla próbek hodowanych w różnych temperaturach lub z różną liczbą cykli, co zostanie omówione w jednym z kolejnych podrozdziałów.

#### 4.1.4 Próbki typu **E**, wyhodowane zmodyfikowaną metodą pulsacyjną

Pewną modyfikacją wzrostu FME jest mod FME+, w którym podczas trwania pulsów borowych cały czas dostarczana jest niewielka ilość amoniaku (Rys. 4.3). Dostarczanie boru pod

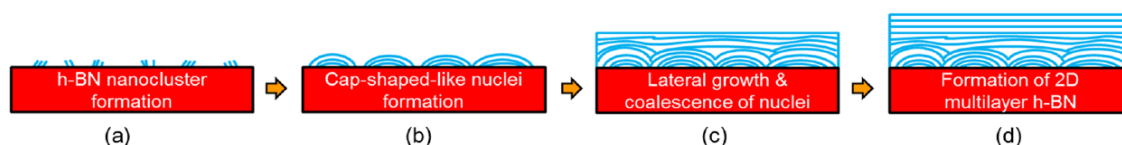


Rysunek 4.3 Schemat przedstawiający sekwencję pulsów we wzroście FME+. Podczas trwania pulsu borowego i w interruptie po głównym pulsie amoniakowym, do reaktora cały czas wpływa niewielka ilość amoniaku (przeływ 1-2 rzędy wielkości mniejszy niż w pulsie  $NH_3$ ).

osłoną  $\text{NH}_3$  znacząco spowalnia syntezę, powodując w rezultacie wzrost w reżimie pośrednim między CFG w wysokiej temperaturze (**C**) a FME (**D**) – tak powstają próbki typu **E**. Otrzymany azotek boru charakteryzuje się lepszymi właściwościami optycznymi i strukturalnymi niż analogiczna próbka typu **D**, ale również większą grubością i mniejszą liczbą trójwymiarowych obiektów na powierzchni w porównaniu do jakiegokolwiek z próbek typu **C**. Grubość, gładkość próbki oraz właściwości optyczne są bardzo silnie zależne od przepływu dostrzykiwanego amoniaku.

#### 4.1.5 Próbki typu F, wyhodowane metodą wieloetapową

Metoda CGM (ang. *Combined Growth Mode/ Combined Few-stage Epitaxy*) [175] to kolejna (obok FME+) próba połączenia najlepszych właściwości próbek CFG przy nadmiarze amoniaku oraz FME. Na początku, na szafirze hodowana jest cienka (ok. 2-3 nm), ciągła warstwa CFG azotku boru typu **C**. W dalszym etapie jest ona traktowana jako bufor do homoepitaksjalnego wzrostu FME (typ **D**). Dzięki istnieniu ciągłej warstwy, powstający na wierzchu BN nie musi tworzyć ziaren nukleacji [176] i organizować się już od samego szafiru (Rys. 4.4), ale dostaje pewnego rodzaju matrycę, do której musi się tylko dopasować. W ramach pracy doktorskiej wypróbowano różne warianty buforów, również włączając w to wzrost FME+. Za każdym razem powstały materiał charakteryzował się znacząco poprawioną stałą sieci, lepszym ułożeniem warstw względem siebie oraz mniejszą liczbą defektów punktowych w stosunku do wyjściowego materiału typu **D**, hodowanego bezpośrednio na podłożu. W pracy omówiony zostanie wpływ czasu wzrostu bufora, parametrów takich jak ciśnienie i przepływy amoniaku i TEB oraz wpływ stosowanego podłoża na właściwości otrzymanego w ten sposób azotku boru typu **F**.



Rysunek 4.4 Kolejne etapy tworzenia warstwy BN metodą FME na powierzchni szafiru : a) tworzenie prostokątnych do powierzchni podłoża nanoklasterów BN na wczesnym etapie wzrostu, b) łączenie się nanoklasterów powoduje powstawanie obłych ziaren, c) dalszy wzrost powoduje zarastanie ziaren ciągłą warstwą BN i ostatecznie d) utworzenie dobrej jakości warstwy  $sp^2$ -BN [176].

#### 4.1.6 Próbki typu G – homoepitaksjalny BN

Ostatni typ próbek – **G**, to próbki wyhodowane jedną z powyżej opisanych metod (4.1.1 – 4.1.5), ale na specjalnie przygotowanym podłożu. Na niewielkie kawałki szafiru (1x1cm) wcześniej eksfoliowano płatki wysokojakościowego BN z komercyjnie dostępnych,

objętościowych mikrokryształów (*HQ Graphene*). Tworzą one nie tylko dobry materiał podłożowy do homoepitaksji, ale również wpływają na zarodkowanie powierzchni szafiru w taki sposób, że azotek boru powstający na nich wykazuje lepszą jakość krystalograficzną i optyczną niż wyhodowany w analogicznym procesie, ale bezpośrednio na podłożu szafirowym bez płatków. Otrzymane dla tych próbek wyniki porównano do otrzymanych dla próbek wyhodowanych bezpośrednio na szafirze. Oprócz badania azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE zaobserwowano również szereg ciekawych zjawisk dla samych płatków poddanych procesowi (wysoka temperatura, działanie amoniaku itp.).

## 4.2 Polikrystaliczny BN wyhodowany w niskich i wysokich ciśnieniach

Efektywna synteza materiału zawsze wiąże się ze wzrostem polikrystalicznym. Materiał taki, pomimo trójwymiarowej morfologii, nadal jest azotkiem boru o hybrydyzacji  $sp^2$ . Świadczy o tym pojawianie się charakterystycznych sygnałów w spektroskopii ramanowskiej, dyfrakcji rentgenowskiej a także spektroskopii FTIR. Optyczne właściwości takiego azotku boru zwykle bardzo odbiegają od ideału – materiał jest zdefektowany, jednak dzięki badaniom można powiązać luminescencję z konkretnymi defektami punktowymi w jego strukturze i wiedzę tę wykorzystać do interpretacji właściwości materiału epitaksjalnego.

### 4.2.1 Morfologia powierzchni – SEM

Skaningowy Mikroskop Elektronowy jest idealnym narzędziem do oglądania dużych powierzchni materiału polikrystalicznego. Ze względu na dużą efektywność syntezy, standardowe próbki typu **A** i **B** w czasie typowego procesu (ok. 1-2 godziny) zwykle osiągają grubości od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów, różni je jednak kształt, struktura i rozmiar pojawiających się na powierzchni obiektów.

#### **Morfologia powierzchni próbek typu A.**

Próbki wyhodowane w trybie LALP bardzo często wydają się być gładkie optycznie. Struktura pojawiająca się na powierzchni szafiru jest tak drobna, że zwykły mikroskop optyczny nie jest w stanie jej uchwycić. W zależności od dobranych parametrów wzrostu, powierzchnia może się różnić, nie są to jednak znaczące różnice. W tabeli 4.1 zebrano informacje na temat ciśnienia, temperatury oraz przepływów dla próbek **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>** oraz **A<sub>3</sub>**. Dla ułatwienia dalszego

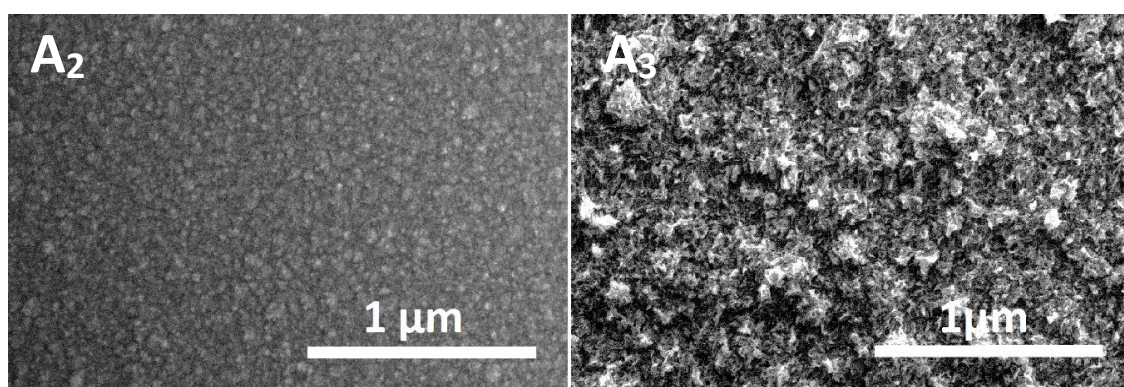


czytania pracy, wszystkie parametry procesowe omawianych próbek zebrano na końcu pracy w załączniku A (strona 134).

*Tabela 4.1 Parametry wzrostu wybranych próbek typu A. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.*

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
A <sub>1</sub>	640	100	100	80	170
A <sub>2</sub>	815	100	100	80	170
A <sub>3</sub>	1050	100	100	40	380

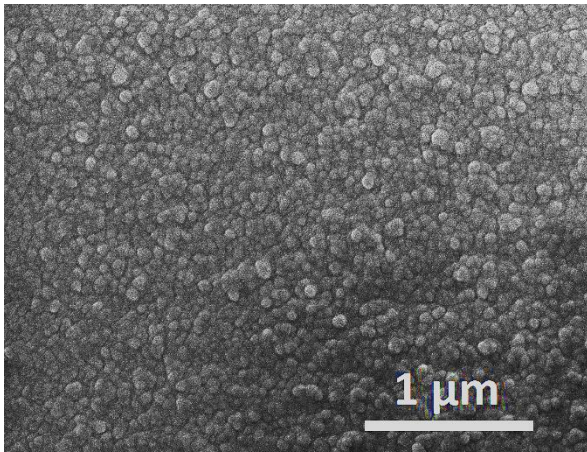
Dwie podstawowe różnice pomiędzy próbkami A to temperatura wzrostu oraz stosunek V/III. Z przeprowadzonych badań wynika, że im niższa jest temperatura wzrostu tym drobniejsza struktura powierzchni. Dla wyższych temperatur próbka wydaje się być porowata a jej powierzchnia ziarnista i chropowata (Rys. 4.5). Obniżanie temperatury (nawet do ok. 600 °C – A<sub>1</sub>) powoduje, że powierzchnia azotku boru staje się całkowicie gładka i nawet mikroskop elektro- nowy nie jest w stanie zaobserwować jakichkolwiek nierówności na powierzchni.



*Rysunek 4.5 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek typu LALP: A<sub>1</sub> i A<sub>2</sub>.*

W zależności od zastosowanych parametrów wzrostu kształt obiektów widocznych na powierzchni może być bardziej obły lub nieregularny z ostrymi krawędziami. Na rysunku 4.6 przedstawiono przykład morfologii powierzchni próbki, która była hodowana w zmiennych warunkach (ciśnienie i przepływy jak w procesach A<sub>1</sub> i A<sub>2</sub>, ale kolejne warstwy w zmiennych temperaturach) i dla której kształt obiektów na powierzchni jest dużo bardziej regularny niż w przypadku próbki A<sub>3</sub>, bardziej porównywalny do A<sub>2</sub>.

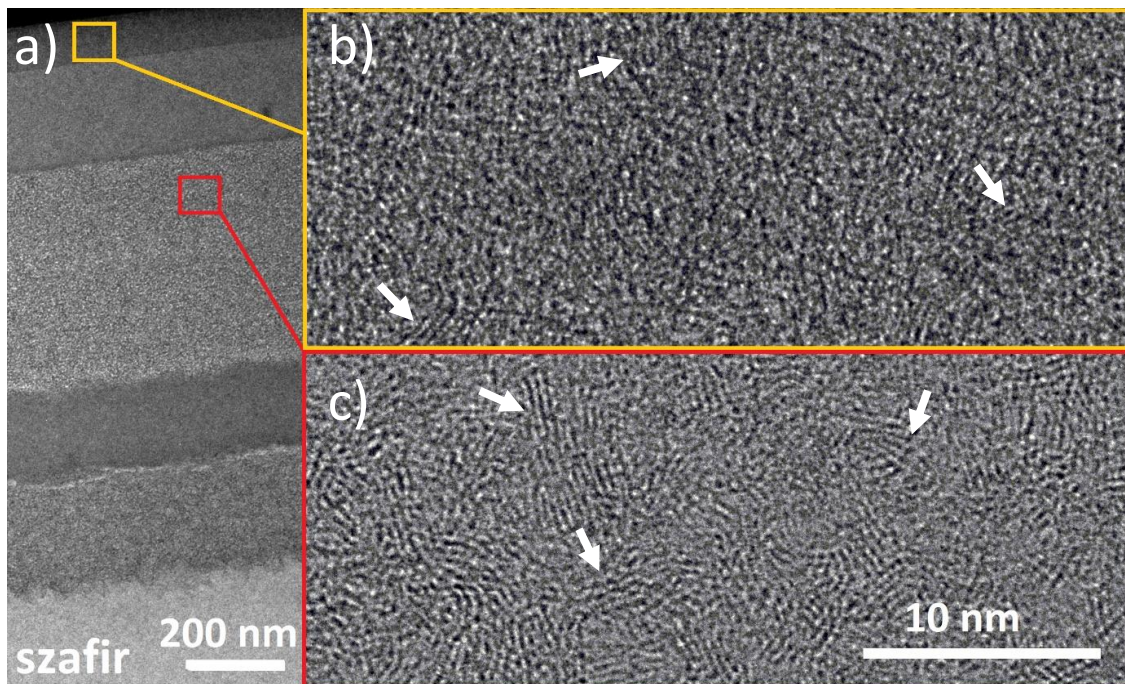
Wielkość i kształt obiektów na powierzchni tak bardzo zależą od temperatury ze względu na to, że rozkład amoniaku również jest od niej zależny. Większość związków metaloorganicznych ulega rozkładowi już od temperatury około 500 °C, natomiast amoniak w fazie



Rysunek 4.6 Obraz SEM morfologii powierzchni próbki wyhodowanej w zmiennych warunkach modu LALP.

Wraz z jej wzrostem coraz więcej atomów azotu łączy się z borem, tworząc coraz lepszej jakości heksagonalne pierścienie azotku boru – nadal dość mocno nieuporządkowane i różnie zorientowane względem podłoża.

Wewnętrzna strukturę próbek typu LALP udało się zaobserwować dzięki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Na rysunku 4.7 przedstawiono zdjęcie TEM przekroju przez próbkę hodowaną w warunkach LALP dla zmiennych temperatur (od 545 °C do 1195 °C).



Rysunek 4.7 a) Obraz TEM przekroju przez próbkę typu A hodowaną w zmiennej temperaturze, przybliżenie warstw wyhodowanych w b) 1195°C i c) 1095°C.

Z Rys. 4.7 a) można wyciągnąć dwa bardzo ważne wnioski. Po pierwsze, w zależności od temperatury wzrostu w warunkach LALP, powstaje azotek boru o innej strukturze i stopniu porowatości. Po drugie, powierzchnie pomiędzy kolejnymi warstwami zazwyczaj są bardzo nierówne

i chropowate. Oglądając strukturę poszczególnych warstw, można zauważyć, że w ogólnie nieuporządkowanym materiale można wyróżnić elementy składające się z równoległych do siebie warstw (Rys. 4.7 b) i c) – zaznaczone strzałkami).

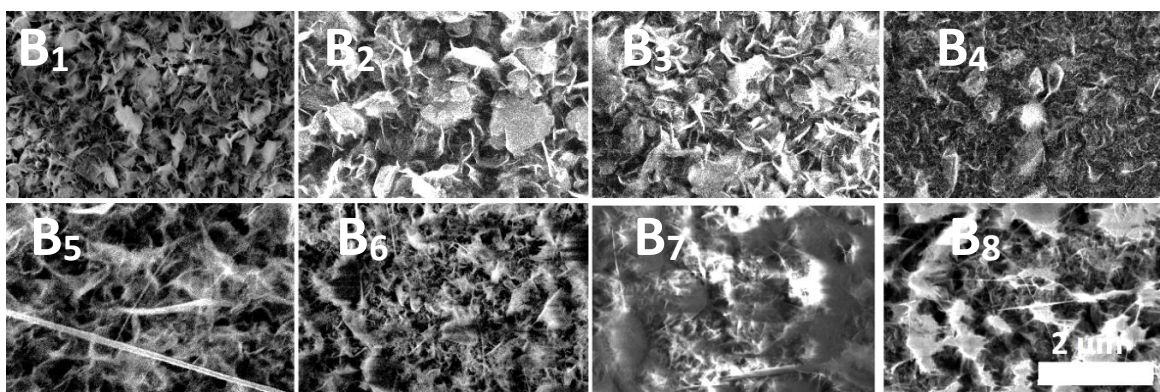
### Morfologia próbek typu B.

Próbki typu **B** są zwykle bardziej porowate niż próbki typu **A**, struktura ich powierzchni najbardziej przypomina morfologię próbki **A<sub>3</sub>** (Rys. 4.5). Tutaj też widać znaczący wpływ temperatury oraz stosunku V/III na kształt obiektów na powierzchni. W związku z tym, że próbki wyhodowane w modzie HAHP wykazują dużo lepsze właściwości, przebadano liczną grupę próbek typu **B** wyhodowanych w różnych warunkach. Parametry stosowane podczas wzrostu wybranych próbek zebrano w tabeli 4.2 (oraz w załączniku A na stronie 134).

Tabela 4.2 Parametry wzrostu wybranych próbek typu **B**. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
B <sub>1</sub>	1050	600	2000	40	380
B <sub>2</sub>	1055	800	2000	40	840
B <sub>3</sub>	1055	800	2000	80	2280
B <sub>4</sub>	1140	800	2000	15	570
B <sub>5</sub>	1300	800	4000	10-20	200
B <sub>6</sub>	1300	600	4000	40	600
B <sub>7</sub>	1300	600	4000	35	2500
B <sub>8</sub>	1300	600	4000	20	570

Obrazy SEM dla wszystkich próbek z tabeli 4.2 przedstawiono na Rys. 4.8. Pierwszą wspólną cechą dla próbek wyhodowanych w niższych temperaturach (**B<sub>1</sub>** – **B<sub>4</sub>**) jest płatkowa budowa. Wydaje się, że azotek boru, pomimo wzrostu trójwymiarowego, w różnych kierunkach względem szafirowego podłoża, stara się zachować dwuwymiarowy charakter sp<sup>2</sup>-BN. Tak jak wspomniano w podrozdziale 4.1.2, większość próbek typu **B** zaczyna swój wzrost od cienkiej, epitaksjalnej warstwy na podłożu, ale stosowane parametry wzrostu prędzej czy później powodują, że pojawiające się na powierzchni ziarna 3D zaczynają dominować we wzroście. Właśnie dlatego próbki wyhodowane w trybie HAHP zawsze są niejednorodne w osi prostopadłej do podłoża – im dalej od powierzchni, tym próbka jest bardziej porowata (Rys. 4.9). Drugi mechanizm,

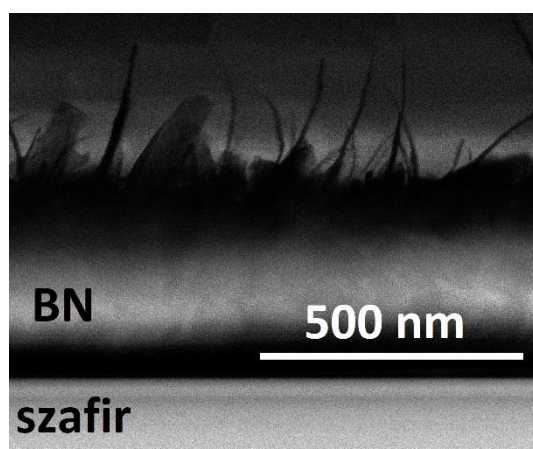


Rysunek 4.8 Obrazy SEM morfologii powierzchni wybranych próbek typu **B**, których parametry wzrostu zebrano w tabeli 4.2. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

który może jeszcze bardziej zwiększać tę niejednorodność, to wnikanie prekursorów w głąb porowatej próbki podczas dalszego wzrostu. To również powodowałoby większą gęstość materiału przy podłożu, spadającą wraz z oddalaniem się od niego.

Obraz powierzchni próbki **B<sub>4</sub>** wspiera pierwszą z teorii – wzrost został przerwany w momencie, kiedy nastąpiło przejście ze wzrostu bardziej upakowanej warstwy azotku boru do wzrostu „płatkowego” (Rys. 4.8). Dla tej próbki widać również jak duży wpływ na morfologię ma temperatura wzrostu – podwyższenie jej o niemal 100 °C powoduje załamanie symetrii płatków i tworzenie materiału mniej regularnego, przypominającego swoją strukturą watę.

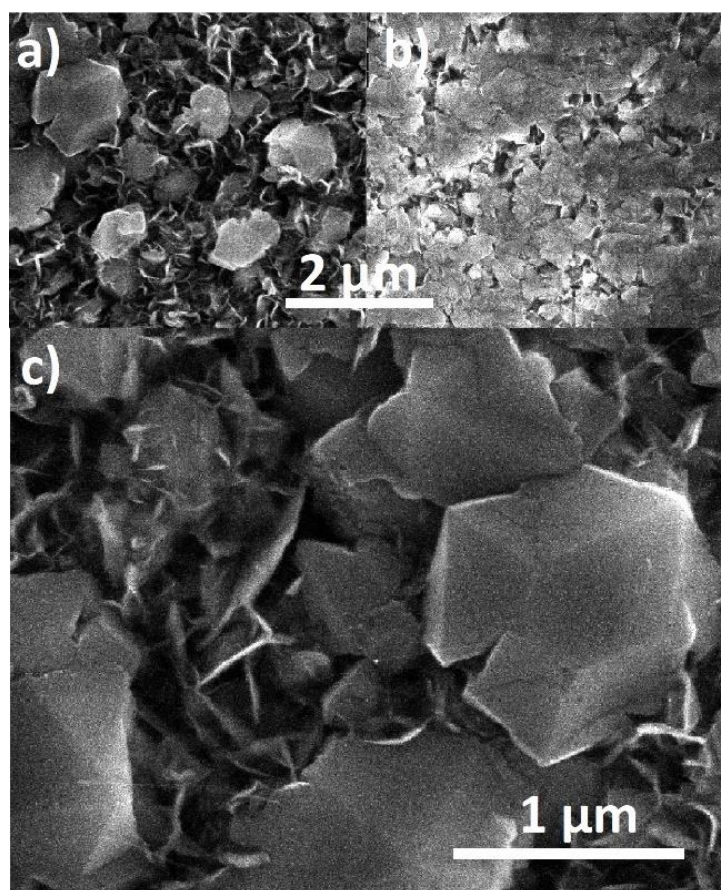
Dalsze zwiększanie temperatury powoduje dalsze zniekształcanie płatków analogicznych do tych rosnących w niższych temperaturach. Obrazy próbek wyhodowanych w temperaturach ok. 1300 °C (**B<sub>5</sub>** – **B<sub>8</sub>**) pokazują, że w wyższych temperaturach zaczynają się pojawiać podłużne obiekty, tzw. *whiskers*’y, które mogą być zwiniętymi płaszczyznami azotku boru. Materiał wyhodowany w takich warunkach, mimo strukturalnego nieuporządkowania, wykazuje zadziwiająco dobre właściwości optyczne (m.in. fotoluminescencję ekscytonową w ultrafiolecie). Próbka **B<sub>7</sub>** jest przykładem warstwy ekstremalnie grubej (osiągającej ponad 2 μm). Na rysunku 4.8 widać, że odpowiednio długo prowadzony wzrost potrafi doprowadzić do tworzenia stosunkowo płaskich mikrokryształitów na nieuporządkowanej, porowatej strukturze. Należy przypuszczać, że jeśli wzrost byłby prowadzony odpowiednio długo, mogłyby one się połączyć, tworząc ciągłą warstwę na powierzchni.



Rysunek 4.9 Obraz SEM przekroju próbki typu **B** wyhodowanej w warunkach podobnych do próbki **B<sub>1</sub>**, ale podczas wzrostu zmieniana była temperatura i przepływ TEB. Na szafirze widoczna warstwa z litego, gęsto upakowanego materiału, podczas gdy na powierzchni azotku boru widoczne są cienkie, różnie zorientowane płatki.

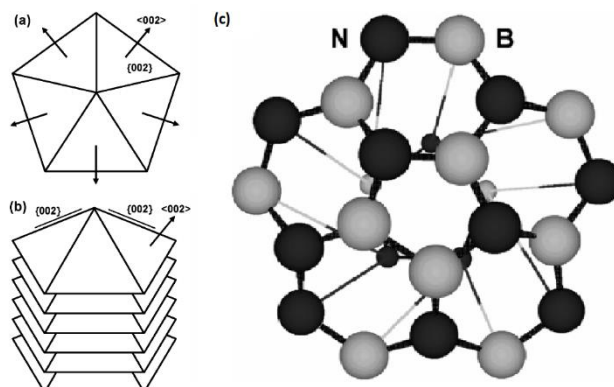
Próbka **B<sub>7</sub>** jest przykładem warstwy ekstremalnie grubej (osiągającej ponad 2 μm). Na rysunku 4.8 widać, że odpowiednio długo prowadzony wzrost potrafi doprowadzić do tworzenia stosunkowo płaskich mikrokryształitów na nieuporządkowanej, porowatej strukturze. Należy przypuszczać, że jeśli wzrost byłby prowadzony odpowiednio długo, mogłyby one się połączyć, tworząc ciągłą warstwę na powierzchni.

Mikrokrystality na powierzchni azotku boru typu **B** pojawiają się dość często, w zależności od stosowanych parametrów, przyjmują one różne kształty i wielkości. Najciekawszym tego przykładem jest próbka **B<sub>1</sub>'** (Rys. 4.10), wyhodowana dokładnie w takich samych warunkach jak jej odpowiedniczka – **B<sub>1</sub>**. Różnice pomiędzy tymi dwoma próbkami są trzy, **B<sub>1</sub>'** została wyhodowana na 70 nm buforze AlN, wzrost trwał dłużej (osiągnęła 800 nm grubości) i został zakończony studzeniem w azocie, zamiast standardowego obniżania temperatury w wodorze przy obecności amoniaku. Mikrokrystality o pięciokrotnej symetrii były obserwowane już wcześniej przez Takeo Oku [177], sugerowanym źródłem takiego ułożenia jest obecność luki azotowej w samym centrum pentagonu (Rys. 4.11). Fakt ten jest przydatny w interpretacji wyników fotoluminescencyjnych i szukaniu korelacji pomiędzy widmem PL a konkretnymi defektami w strukturze próbki. Największej ilości luk azotowych można byłoby się spodziewać w azotku boru typu **A**, wtedy luki występowałyby tak blisko siebie, że pentagonalna symetria mogłaby być całkowicie zaburzona poprzez wielokrotne nakładanie się na siebie tych defektów



Rysunek 4.10 Obraz SEM próbki **B<sub>1</sub>'** charakteryzującej się występowaniem na powierzchni pentagonów. a) Standardowy obraz próbki, b) obszar przy naturalnej krawędzi szafiru, gdzie wzrost zachodził szybciej, a pentagony rozrosły się tworząc niemal ciągłą warstwę nad płatkową strukturą poniżej oraz c) mikrokrystality w przybliżeniu.

i sąsiadujących płaszczyzn – można zakładać, że obraz SEM dla próbki  $A_3$  (Rys. 4.5) przedstawia właśnie opisane zjawisko.



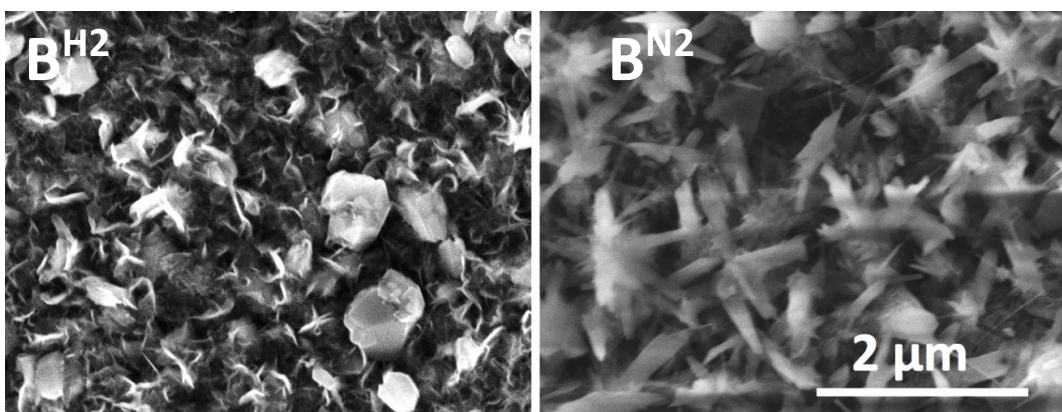
Rysunek 4.11 Formowanie się pentagonów z warstwy azotku boru a) widok od góry, b) widok z boku, c) model strukturalny tłumaczący powstawanie takich mikrokrystalitów [177].

### Wpływ gazu nośnego na morfologię próbek typu B.

Badania nad próbkami typu **B** obejmowały również wzrost w atmosferze azotu. Pierwszą obserwacją było około dwukrotne zwiększenie prędkości wzrostu przy stosowaniu azotu jako gazu nośnego ( $B^{N_2}$ ) w porównaniu do procesu przeprowadzonego w tych samych warunkach, ale w wodorze ( $B^{H_2}$ ). Drugim ważnym spostrzeżeniem jest całkowicie inny charakter trójwymiarowych obiektów na powierzchni (Rys. 4.12) – dla próbek wyhodowanych w wodorze materiał składa się z różnie zorientowanych płatków, w azocie – z podłużnych, ostro zakończonych obiektów. Kształt i stosunek szerokości do długości takich struktur jest zależny od parametrów wzrostu, które zostały zebrane w tabeli 4.3 (i w załączniku A na stronie 134).

Tabela 4.3 Parametry wzrostu próbek typu **B** wyhodowanych w azocie oraz referencyjnej próbki wyhodowanej w wodorze. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

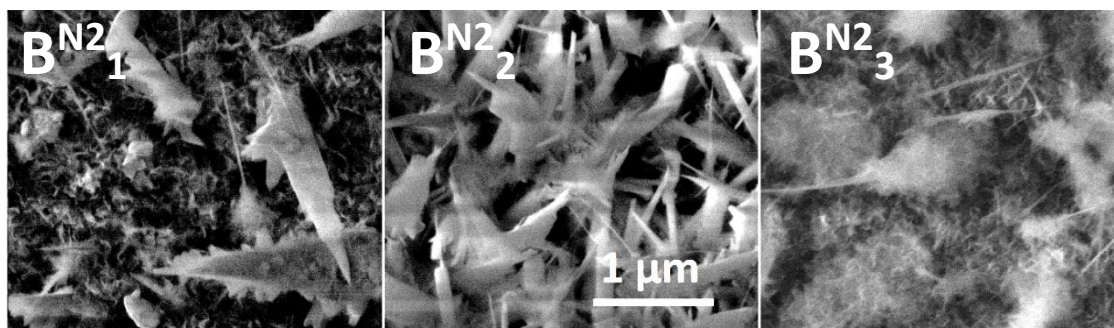
Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ $NH_3$ (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
$B^{H_2}$	1100	600	2000	38	570
$B^{N_2}$	1130	600	2000	38	1050
$B^{N_2}_1$	1130	300	2000	38	720
$B^{N_2}_2$	1130	1000	2000	38	1150
$B^{N_2}_3$	1210	600	1000	38	1250



Rysunek 4.12 Obraz SEM dla próbek wyhodowanych w takich samych warunkach, ale w atmosferze wodoru i w atmosferze azotu.

Wyższa temperatura wzrostu w azocie wywołuje podobny efekt jak dla wzrostu w wodorze – morfologia powierzchni zaczyna przypominać watę, a na ogólnie zdezorientowanym tle widoczne są podłużne struktury typu *whiskers* (Rys. 4.13). Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że pojedyncze warstwy azotku boru są cienkie i wyginają się w niekontrolowany sposób, przez co materiał bardziej przypomina proszek niż dobrze uporządkowany BN. Ze względu na warunki wzrostu próbki  $B^{N2}_1$  i  $B^{N2}_2$  będą porównywane do próbki  $B^{N2}$ , ponieważ różniły się od niej jedynie ciśnieniem. Niższe ciśnienie w próbce  $B^{N2}_1$  (Rys. 4.13) spowodowało zmniejszenie tempa wzrostu i możliwość obserwacji sytuacji jak na rysunku 4.8 dla próbki  $B_4$ , kiedy widoczny jest moment przejścia ze wzrostu ciasno upakowanego azotku boru do materiału porowatego.

Interpretacja tak dramatycznej różnicy w morfologii powierzchni próbek hodowanych w azocie i wodorze wydaje się być trudna. Prawdopodobnie, powstające podczas wzrostu w azocie, pojedyncze płatki azotku boru z jakiegoś powodu są cieńsze, mając jednocześnie większą powierzchnię od stosunkowo grubych i niewielkich rozmiarów płatków próbek typu  $B$  wyhodowanych w wodorze. Minimum energetyczne osiągają, kiedy są zwinięte w rurki widoczne na rysunkach 4.12 i 4.13.

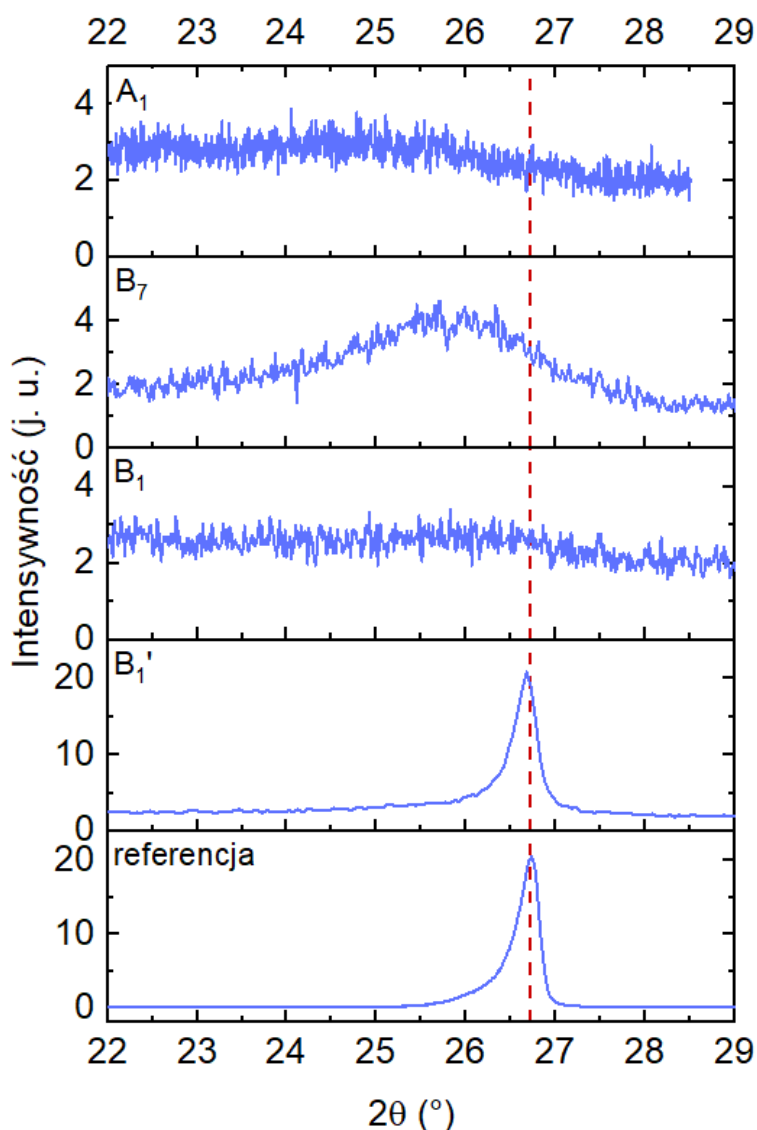


Rysunek 4.13 Obrazy SEM morfologii powierzchni próbek wyhodowanych w atmosferze azotu, których parametry wzrostu podano w tabeli 7:  $B^{N2}_1$ ,  $B^{N2}_2$ ,  $B^{N2}_3$ . Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

#### 4.2.2 Struktura krystaliczna - XRD

Otrzymany materiał polikrystaliczny został scharakteryzowany podczas pomiarów dyfrakcyjnych. Zakładając, że opisane w tym podrozdziale próbki trójwymiarowe typu **A** (LALP) i **B** (HAHP) mogą się z reguły składać z trzech rodzajów obiektów: niemal amorficznej, drobno-krystalicznej litej warstwy, dwuwymiarowych płatków o różnym stopniu zdeformowania i podłużnych *whiskers'ów*, należy mieć na uwadze, że bardzo mały procent materiału będzie zorientowany w taki sposób, żeby spełnić warunki dyfrakcyjne dla określonego kąta padania. Zwykle dla takich próbek nie otrzymuje się sygnału dyfrakcyjnego lub jest on bardzo słaby (Rys. 4.14).

Oprócz próbek polikrystalicznych zmierzono proszek BN otrzymany chemicznie, który służy za referencję. Składające się z drobniejszych krystalitów próbki typu **A** wykazują znikomy sygnał,

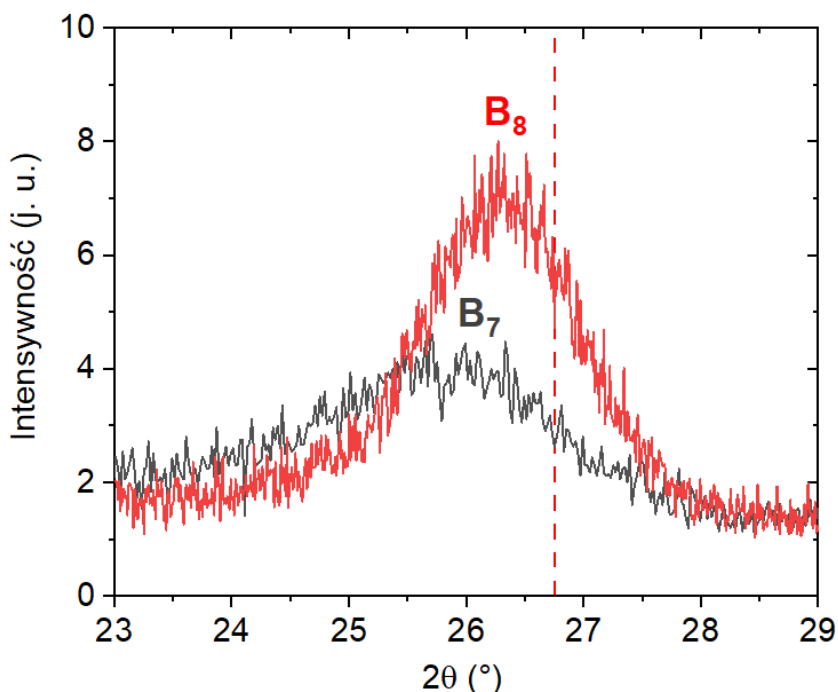


Rysunek 4.14 Skan  $2\theta/\omega$  dla wybranych próbek wyhodowanych w trybie LALP i HAHP w zestawieniu z referencyjnym proszkiem BN. Przerwana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].



przesunięty w stronę niższych kątów (maksimum intensywności ok.  $24.5^\circ$ , co zgodnie ze wzorem (7) odpowiada stałej sieci  $c = 3.63 \text{ \AA}$ ). Na materiał próbek typu **B** składają się często większe obiekty, które mogą być źródłem nieco bardziej intensywnego sygnału, którego maksimum przesuwają się w kierunku wartości referencyjnej. W przypadku próbki **B<sub>1</sub>'**, pentagony widoczne na rysunku 4.10 są źródłem dość intensywnego sygnału z maksimum dla kąta bardzo bliskiego wartości literaturowej (Rys. 4.14).

Dla grubszych próbek typu **B** udało się zaobserwować wyraźną korelację między stosunkiem V/III a stałą sieci (Rys. 4.15). Pomimo trójwymiarowej morfologii, próbka **B<sub>8</sub>** wykazuje najlepsze właściwości strukturalne i stałą sieci najbliższą wartości literaturowej, co dowodzi, że wzrost w warunkach przesycenia amoniakiem powoduje powstawanie materiału najbardziej zbliżonego swoją strukturą do referencyjnego h-BN-u najlepszej jakości.

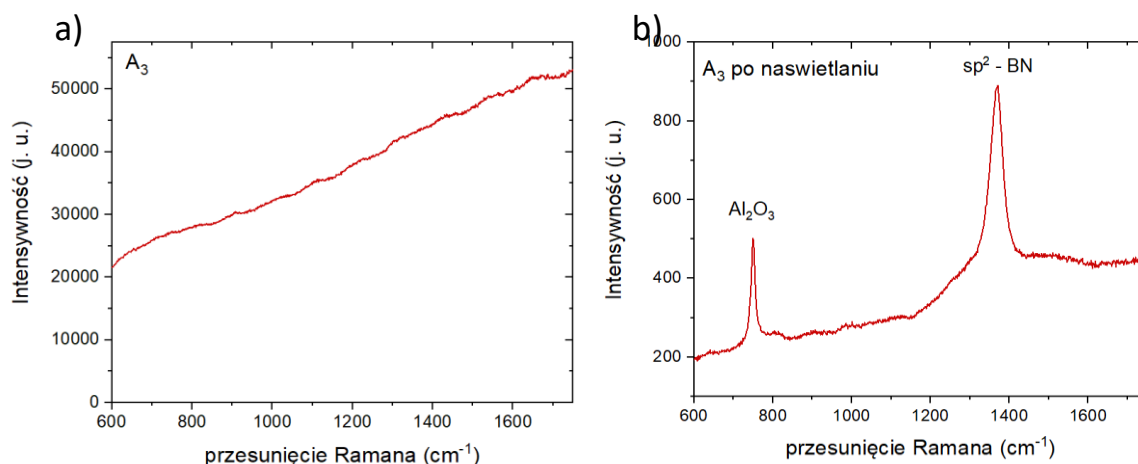


Rysunek 4.15 Skan  $2\theta/\omega$  dla dwóch próbek wyhodowanych w tych samych warunkach, ale różniących się przepływem TEB. Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

#### 4.2.3 Efekt Ramana

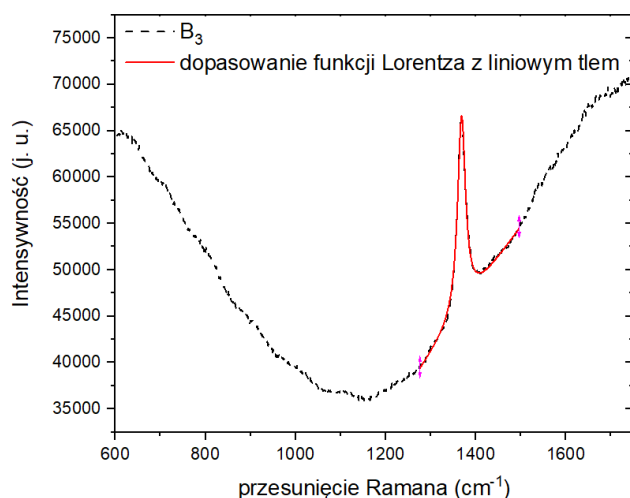
Obserwacja charakterystycznego dla  $sp^2$  – BN pasma ramanowskiego dla próbek **A** jest bardzo utrudniona ze względu na stopień zdefektowania takiego materiału. Duża koncentracja różnego rodzaju defektów w nim występujących powoduje, że materiał zaczyna emitować promieniowanie dla energii pobudzenia poniżej przerwy energetycznej. Długość fali stosowanego lasera (532 nm) wzbudza luminescencję często wielokrotnie bardziej intensywną niż słaby z reguły

efekt Ramana, co całkowicie uniemożliwia obserwację jakiegokolwiek sygnału (Rys. 4.16 a). Czasami widmo PL jest wrażliwe na naświetlanie laserem i wraz z czasem traci intensywność (więcej na ten temat w podrozdziale 4.2.4), dlatego jedną z metod zmierzenia widma Ramana jest naświetlanie próbki promieniowaniem laserowym przez kilka do kilkunastu godzin, dzięki temu tło luminescencyjne spada na tyle, że możliwe jest zarejestrowanie sygnału ramanowskiego (Rys. 4.16 b).



Rysunek 4.16 Widmo ramanowskie dla próbki A<sub>3</sub> wzbudzone laserem o długości fali 532 nm i wykonane a) przed i b) po kilkogodzinnym naświetlaniu.

Położenie linii ok. 1367 cm<sup>-1</sup> wskazuje na to, że materiał porowaty i wyglądający na amorficzny w obrazach SEM, składa się jednak z dwuwymiarowych nanopłaszczyzn heksagonalnego azotku boru. Szerokość połówkowa osiągająca 37.35 cm<sup>-1</sup> wskazuje na dużą koncentrację defektów rozpraszających drgania sieci krystalicznej. Spektroskopia ramanowska w badaniach azotku boru jest więc techniką komplementarną do dyfrakcji rentgenowskiej – brak sygnału dyfrakcyjnego może świadczyć o tym, że materiał jest nieuporządkowany, ale niekoniecznie wskazuje na to, że jest amorficzny.



Rysunek 4.17 Widmo dla próbki B<sub>3</sub> z dopasowaną do pasma sp<sup>2</sup>-BN, w wąskim obszarze, funkcją Lorentza na liniowym tle.

W przeciwieństwie do próbek typu A, pasmo ramanowskie sp<sup>2</sup> – BN jest dobrze widoczne dla wszystkich próbek typu B, nawet jeśli fotoluminescencja wzbudzona laserem 532 nm jest bardzo silna (Rys. 4.17 i 4.18). Ze względu na obecność tego dodatkowego tła, jego niejednorodność i wrażliwość na światło lasera niemożliwe było odjęcie go przed dopasowaniem.

Problem ten został rozwiązany przez dopasowywanie do tego typu widm funkcji Lorentza (8) z liniowym tłem w wąskim zakresie (Rys. 4.17):

$$y = y_0 + 2 \frac{A}{\pi} \left( \frac{w}{4(x-x_c)^2+w^2} \right) + C(x-x_c) \quad (8)$$

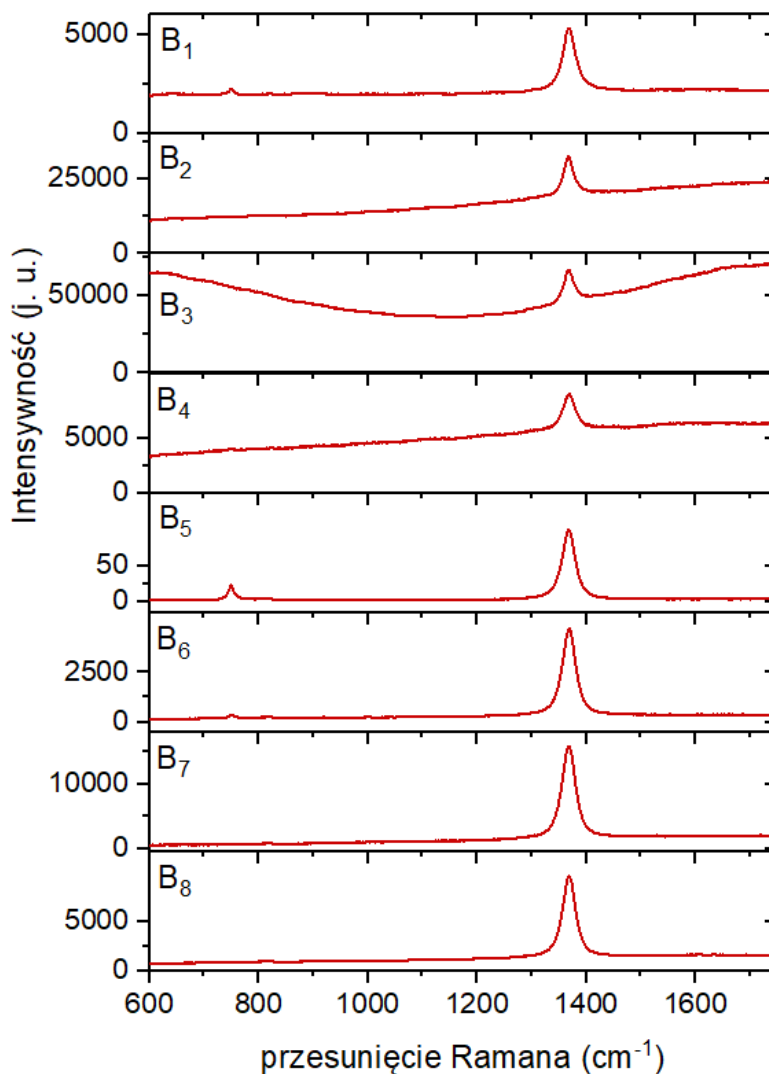
gdzie:

$w$  – szerokość połówkowa linii ramanowskiej,

$A$  – intensywność sygnału,

$x_c$  – położenie linii.

W tabeli 4.4 zestawiono parametry takiego dopasowania (położenie maksimum –  $x_c$  i szerokość połówkową - FWHM) dla próbek typu **B**. Analiza położenia maksimum pasma oraz wartości szerokości połówkowej dla takiego zestawu próbek umożliwia określenie wpływu parametrów wzrostu na właściwości otrzymanego materiału.



Rysunek 4.18 Widma ramanowskie dla próbek typu **B**. Sygnał  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  oraz  $B_4$  na szerokim tle luminescencyjnym.

Tabela 4.4 Parametry dopasowania funkcji Lorentza z liniowym tłem do pasma  $sp^2$  – BN dla próbek  $B_1$  –  $B_8$ .

Nazwa próbki	$x_c$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
B <sub>1</sub>	1368.85	27.8
B <sub>2</sub>	1367.85	22.3
B <sub>3</sub>	1368.31	21.3
B <sub>4</sub>	1368.53	28.6
B <sub>5</sub>	1368.06	27.2
B <sub>6</sub>	1368.74	27.4
B <sub>7</sub>	1368.18	27.9
B <sub>8</sub>	1368.65	26.9

Wartości położenia maksimum charakterystycznego pasma BN są porównywalne dla wszystkich zbadanych próbek, dodatkowo nie odbiegają znacząco od wartości literaturowej dla materiału objętościowego. To co jest interesujące dla tej serii próbek, to różnice w szerokościach połówkowych. Przede wszystkim, szerokość pasma dla próbki **A<sub>3</sub>** jest o około 10 cm<sup>-1</sup> większa niż dla którejkolwiek z próbek typu **B**. To wiąże się z obserwowaną w SEM morfologią powierzchni i koncentracją defektów w takim materiale. To samo tyczy się różnic w szerokościach połówkowych pomiędzy próbkami opisanymi w tabeli 4.4. Obiekty tworzące większą część objętości materiału próbek **B<sub>2</sub>** i **B<sub>3</sub>** mają największe rozmiary wśród wszystkich umieszczonych na Rys. 4.8. Widać tam największe, płaskie powierzchnie, w których fonon może się rozprzestrzeniać bez przeszkód. Natomiast próbka **B<sub>4</sub>**, o największej szerokości połówkowej, składa się z obiektów różnego rodzaju – zarówno małych, dwuwymiarowych płatków jak i w miarę jednolitej warstwy składającej się z cienkich, powyginanych we wszystkich kierunkach struktur, które znacząco skracają czas życia fononu w takim materiale.

#### 4.2.4 Fotoluminescencja wewnątrzprzerwowa

Fotoluminescencja azotku boru pobudzana energią mniejszą niż wartość przerwy energetycznej jest skomplikowana zarówno pod względem przeprowadzenia takiego pomiaru jak i interpretacji szerokiego, złożonego z wielu pasm i ewoluującego w czasie widma. Jej obecność świadczy o istnieniu w strukturze azotku boru defektów punktowych, udostępniających poziomy energetyczne o energii mniejszej niż wartość przerwy energetycznej. Początkowo badano widma luminescencji tylko dla pobudzania światłem o długości fali 532 nm, ze względu na obserwowaną luminescencję w widmach Ramana przy takim pobudzeniu. Zauważono jednak, że długość fali

473 nm pobudza większą liczbę defektów i w widmie pojawiają się dodatkowe pasma. Analiza widm pobudzanych tymi dwoma długościami fali pozwoliła wyciągnąć więcej wniosków na temat natury i występowania defektów.

Żeby rozdzielić pasma i określić ich parametry stosowano dwie metody dopasowań. Pierwsza to klasyczne dopasowanie kilku funkcji Gaussa. Takie podejście sprawdza się dobrze, kiedy widmo składa się z kilku dobrze określonych, pojedynczych linii. W sytuacji, kiedy mamy do czynienia z linią zerofononową (ZPL) i jej powtórzeniami, skuteczne okazuje się zastosowanie podobnego dopasowania, ale uwzględniającego podejście Huang'a – Rhys [178, 179]. Model ten ułatwia interpretację bardzo złożonych widm, dzięki traktowaniu kilku linii jako pochodzących od jednego defektu, co znacząco zmniejsza liczbę parametrów dopasowania. Model ten zakłada, że przejście wewnątrzcentrowe pomiędzy sąsiadującymi stanami energetycznymi do kolejnych poziomów oscylacyjnych (powodujących wzbudzenia fononowe), charakteryzuje widmo składające się z linii zerofononowej oraz jej replik fononowych i uwzględnia względne intensywności kolejnych linii względem siebie, zgodnie ze wzorem (9):

$$A_K = e^{-s} \frac{s^K}{\Gamma(K + 1)} \quad (9)$$

gdzie:

$s$  – współczynnik Huang'a-Rhys,

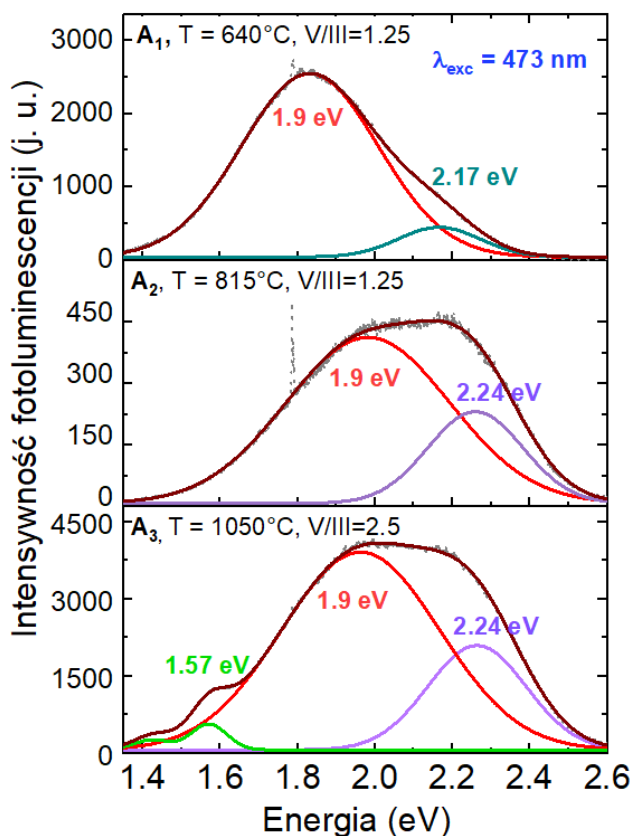
$K$  – liczba całkowita, określająca kolejne linie widma,

$A_K$  – intensywności kolejnych linii.

Współczynnik  $s$  określa jak dany defekt oddziałuje z siecią krystaliczną. Jeśli jego wartość jest bliska lub mniejsza niż 1, oznacza to, że oddziaływanie to jest niewielkie.

### **Luminescencja wewnątrzprzerwowa próbek typu A.**

Dla próbek typu **A**, luminescencja wewnątrzprzerwowa, pobudzana światłem o długości fali 532 nm, widoczna jest już w pomiarach ramanowskich (Rys. 4.16 a). To oznacza, że koncentracja defektów w takim materiale jest bardzo duża. Ich obecność związana jest z przesyleniem borem podczas wzrostu (stosunek V/III na poziomie 1.25 – 2.5) i niską temperaturą. Biorąc pod uwagę wyłącznie kształt widma i położenie maksimów (Rys. 4.19), widać, że wraz z przekroczeniem pewnej bariery temperaturowej widmo luminescencji zmienia się całkowicie. Dla próbki **A<sub>1</sub>** wyhodowanej w 640 °C obserwowane są dwa maksima – 1.83 eV (nazywane dalej pasmem 1.9 eV dla wszystkich próbek zbadanych w ramach tej pracy) oraz 2.17 eV. Próbka **A<sub>2</sub>** wyhodowana



Rysunek 4.19 Widma luminescencji dla próbek niskociśnieniowych (z grupy A), pobudzone laserem o długości fali 473 nm. Wąskie linie około 1.79 eV pochodzą od wzbudzeń  $\text{Cr}^{3+}$  w szafirze.

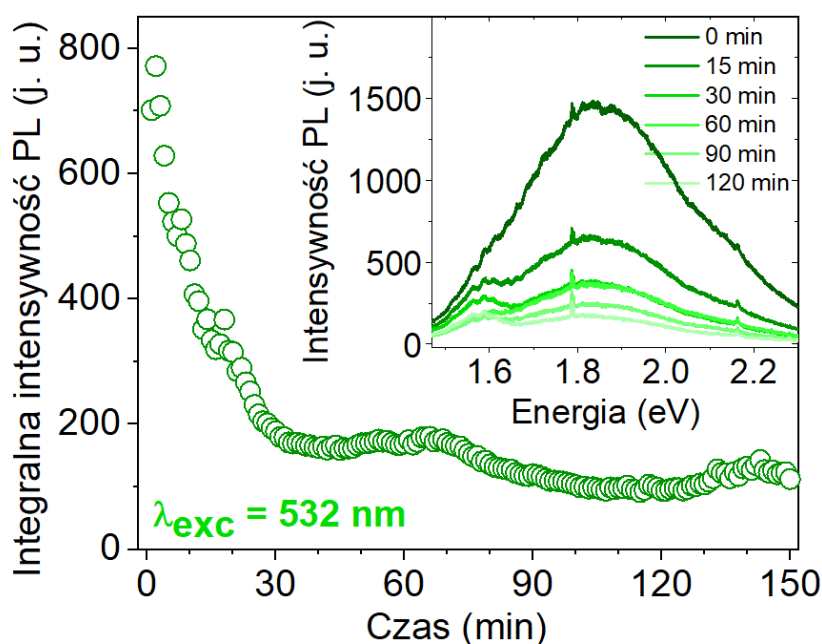
samej pozycji co dla próbki  $A_2$  oraz 1.9 eV (maksimum w 1.96 eV). Oznacza to, że temperatura ok. 700 °C jest pewną wartością graniczną, powodującą powstanie zupełnie innych defektów lub zmianę energii tych samych. Wszystkie opisane pasma są pojedyncze i bardzo szerokie. Może to świadczyć o niejednorodności występowania defektów w strukturze próbki oświetlanej plamką lasera, w wyniku czego mierzone pasmo jest pewnym uśrednieniem. Szerokie pasma mogą być też wynikiem rekombinacji par donor-akceptor, gdzie energia fotoluminescencji zmienia się trochę wraz z odległością pomiędzy rekombinującymi parami [180].

Próbka  $A_3$ , wyhodowana w najwyższej temperaturze oraz z większym stosunkiem V/III, posiada dodatkowo pasmo ok. 1.57 eV z powtórzeniem fononowym, dobrze widoczne przy pobudzeniu laserem o długości fali 473 nm. Podczas analizy widm luminescencji, należy mieć na uwadze, że ze względu na wyższą temperaturę wzrostu, amoniak rozkładał się na azot i wodór najbardziej efektywnie dla próbki  $A_3$ . Pasma 1.57 eV energią odpowiada przejściu wewnątrzcentrowemu pomiędzy stanami energetycznymi boru w pozycji azotu -  $B_N$  [81]. Replika fononowa jest odległa od ZPL o około 140 meV. Wartość ta odpowiada fononowi z granicy strefy Brillouina [181]. Współczynnik  $s$  wynosi 0.45 co świadczy o słabym oddziaływaniu elektron-fonon. Warunki

w dokładnie tych samych warunkach, ale w nieco wyższej temperaturze (815 °C) powoduje zmianę kształtu widma i pojawienie się maksimum w 1.98 eV (pasmo 1.9 eV), które pochodzi prawdopodobnie od tego samego defektu co 1.83 eV dla  $A_1$ , ale poddanego naprężeniom związanym z zupełnie inną morfologią powierzchni. Również drugie maksimum w 2.26 eV (nazywane dalej pasmem 2.24 eV dla wszystkich próbek zbadanych w ramach tej pracy) jest przesunięte zaledwie o 0.09 eV w stronę wyższych energii w stosunku do analogicznego pasma 2.17 eV. Dla próbki wyhodowanej w jeszcze wyższej temperaturze (1050 °C) wspomniane pasma również istnieją - 2.24 eV w dokładnie tej

wzrostu próbek typu **A** wspierają hipotezę o atomach boru w pozycji azotu, natomiast nie tłumaczą, dlaczego linii tych nie widać dla próbek **A<sub>2</sub>** i **A<sub>3</sub>** hodowanych z jeszcze większym przesyceciem borem. Najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem jest zbyt niska temperatura, która nie dostarcza energii odpowiedniej do formacji tego rodzaju defektu. W materiale pozostają wtedy luki azotowe, a atomy boru tworzą inny defekt lub są wypłukiwane z reaktora. Niższa temperatura wzrostu dla tych dwóch próbek może powodować również mniejszą efektywność rozkładu metaloorganiki borowej, w wyniku czego bor mógłby wbudowywać się w strukturę BN razem z towarzyszącym mu węglem, przez co powstawałby defekt innego rodzaju

Dwa główne pasma dla próbek wyhodowanych w niskim ciśnieniu są jednocześnie najbardziej wrażliwe na światło lasera. W trakcie naświetlania intensywność fotoluminescencji spada (Rys. 4.20) – w ciągu pierwszych sekund bardzo gwałtownie, potem zanik się stabilizuje. Świadczy to o istnieniu pewnej klasy defektów, które po dostarczeniu energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego są w stanie się przeładować. Takie zachowanie również może świadczyć o tym, że za pojawienie się wspomnianych pasm luminescencji są odpowiedzialne rekombinacje par donor – akceptor lub zmiana stanu ładunkowego defektu [182].

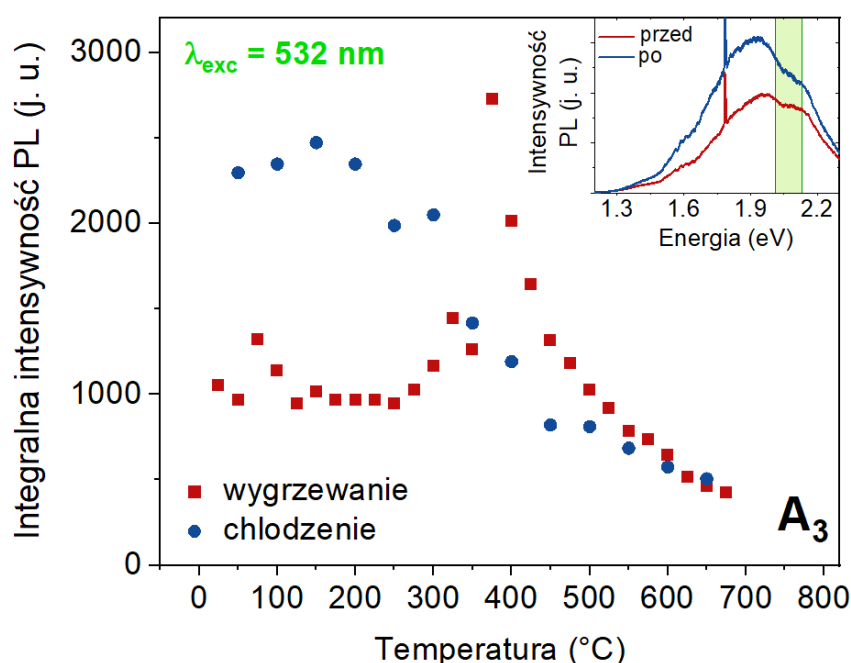


Rysunek 4.20 Zanik całki z intensywności widma luminescencji próbki **A<sub>3</sub>** mierzonej w szerokim obszarze z pobudzeniem laserem o długości fali 532 nm wraz z przykładowymi widmami.

Nie tylko promieniowanie elektromagnetyczne jest w stanie zmienić widmo luminescencji azotku boru, ma na nie wpływ również wygrzewanie. Pomiar widma luminescencji próbki **A<sub>3</sub>** pozostającej w atmosferze azotu, dla temperatur od 25°C do 700°C, pozwolił zaobserwować zmiany intensywności poszczególnych pasm (Rys. 4.21). Układ, przygotowany do pomiarów podczas wygrzewania, jest wyposażony w laser o długości fali 532 nm. Żeby uniknąć wpływu

promieniowania elektromagnetycznego na intensywność luminescencji, zminimalizowano czas naświetlania do pojedynczych sekund, poprzez wykonanie pomiaru w wąskim zakresie. Wybrano obszar, który obejmuje dwie główne składowe widma – niżej energetyczne zbcze pasma 2.24 eV oraz wyżej energetyczne 1.9 eV. Całkowita intensywność w tym zakresie po wygrzewaniu i schłodzeniu do temperatury pokojowej wzrosła ponad dwukrotnie. Prawdopodobnie atomowy wodór pochodzący z amoniaku przyłącza się podczas procesu w dostępne miejsca (do defektu strukturalnego), a wygrzewanie w atmosferze azotu powoduje jego odłączenie. W związku z dość niskim ciśnieniem i bardzo małym przepływem  $\text{NH}_3$ , atomów wodoru przyłączonych do defektów jest stosunkowo niewiele, dlatego też pasma 1.9 eV i 2.24 eV są widoczne już po wzroście – nie wszystkie zostały spasywowane przez atomy wodoru. Mechanizm ten można porównać do aktywacji azotku galu domieszkowanego magnezem na typ  $p$  poprzez wygrzewanie w azocie próbek bezpośrednio po procesie [183].

Drugi wniosek wynikający z pokazanej zależności to obecność maksimum intensywności widma w  $400^\circ\text{C}$ . Niestety pomiar w szerokim zakresie jest zbyt długotrwały i nie jest w stanie uchwycić takich zmian, które mogą zachodzić w ciągu pojedynczych sekund. Można jednak stwierdzić, że intensywność któregoś z pasm z obszaru zaznaczonego na zielono (Rys. 4.21) zwiększa się około 3-krotnie w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ , po czym gwałtownie spada do wartości niewiele niższej od wyjściowej. Jest to proces nieodwracalny, związany z trwałą zmianą w strukturze próbki, ponieważ podczas studzenia nie obserwuje się już podobnego maksimum. Mechanizm zaobserwowanej zmiany nie jest zrozumiały i wymaga dalszych badań.

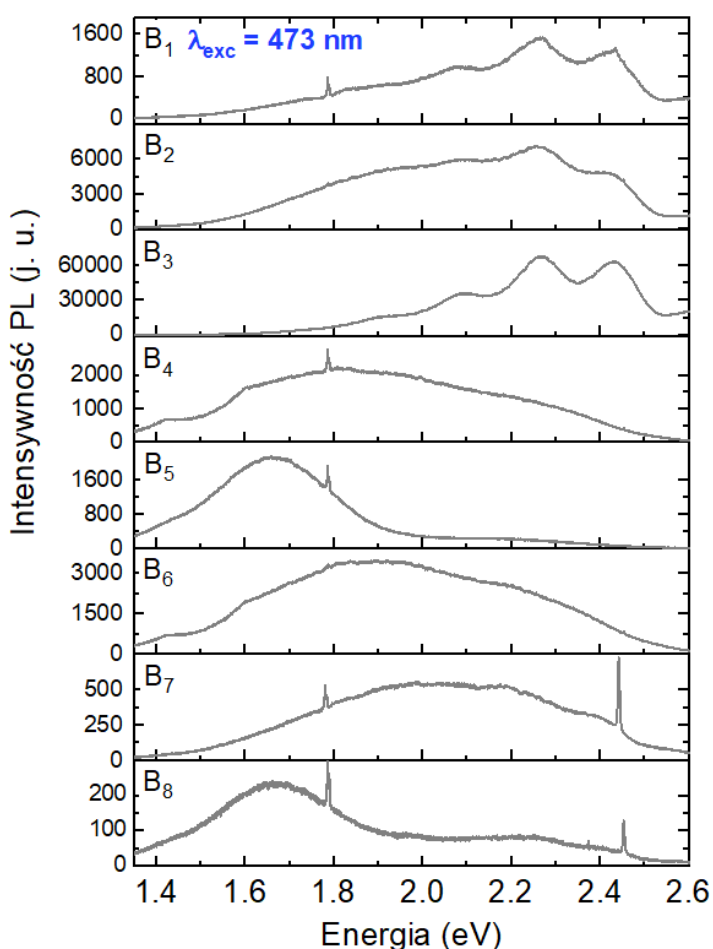


Rysunek 4.21 Integralna intensywność luminescencji mierzonej w wąskim zakresie (obszar zaznaczony na zielono) dla zakresu temperatur  $25^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$ . Widmo pobudzone laserem o długości fali 532 nm.



## Luminescencja wewnątrzprzerwowa próbek typu B.

Próbki typu **B** charakteryzują się mniej intensywną luminescencją z jednostkowej objętości - można porównać fotoluminescencję próbki **A<sub>3</sub>** (LALP) do próbki **B<sub>1</sub>** (HAHP), których grubość szacowana jest na tę samą wartość (380 nm). Intensywność luminescencji próbki LALP jest ponad dwa razy większa niż w przypadku jej odpowiedniczki HAHP. Na rysunku 4.22 przedstawiono widma fotoluminescencji dla wszystkich ośmiu próbek typu **B** wyhodowanych w wodorze. Próbki można podzielić na dwie grupy – trzy pierwsze posiadają luminescencję wyżej energetyczną, składającą się między innymi ze stosunkowo wąskich linii odległych od siebie o stałą wartość (linia zerofononowa wraz z powtórzeniami). Od pozostałych różni je przede wszystkim najniższa temperatura wzrostu (ok. 1050 °C). Kolejne pięć wykazuje luminescencję w obszarze niższej energetycznym. Niektóre z nich posiadają również szerokie pasma w części wyżej energetycznej, jednak są one całkowicie odmienne od wąskich linii w widmach **B<sub>1</sub> – B<sub>3</sub>**. Próbki te zostały wyhodowane w temperaturze powyżej 1100 °C. Hipoteza jest więc taka, że widmo składające się



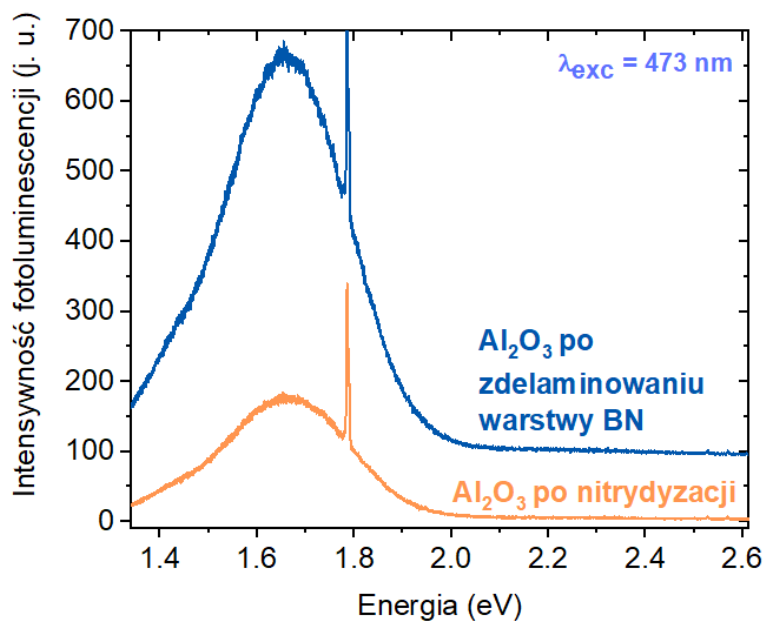
Rysunek 4.22 Widma luminescencji dla próbek wysokociśnieniowych (z grupy **B**), pobudzone laserem o długości fali 473 nm. Wąskie linie około 1.79 eV oraz 2.44 eV pochodzą odpowiednio od wzbudzeń  $Cr^{3+}$  w szafirze oraz sygnału ramanowskiego BN.

z ostrych linii, pobudzone promieniowaniem lasera o długości fali 473 nm występuje dla próbek wyhodowanych w warunkach wysokiego ciśnienia, dużego przepływu amoniaku i w umiarkowanych temperaturach. Próbki **B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>** charakteryzują się również najmniejszym stosunkiem V/III (na poziomie 25 – 50), więc dodatkową przyczyną może być również wynikająca z tego, stosunkowo duża koncentracja TEB, a to z kolei mogłoby powiązać defekt odpowiadający za pojawienie się tych linii z obecnością węgla. Zaobserwowano również korelację pomiędzy stosunkiem V/III a intensywnością

luminescencji – dla bardzo grubych próbek (**B<sub>7</sub>**, **B<sub>8</sub>**) wyhodowanych w ekstremalnie dużym ciśnieniu amoniakiem (odpowiednio ok. 114 i 200) intensywność luminescencji defektowej jest niewielka. Mimo bardzo trójwymiarowej morfologii (Rys. 4.8), wraz ze wzrostem stosunku V/III próbki wykazują nie tylko coraz lepsze właściwości strukturalne (Rys. 4.15), ale także coraz lepsze właściwości optyczne.

Podczas analizy próbek typu HAHP należy pamiętać, że warunki wzrostu wpływają nie tylko na właściwości i luminescencję warstw azotku boru, ale także na podłoże szafirowe. Wysokie ciśnienie oraz duży przepływ amoniaku, szczególnie podczas procesów prowadzonych w wysokich temperaturach (rzędu 1200 °C - 1300 °C), bardzo silnie wpływają na morfologię powierzchni i tworzenie cienkiej, nieintencjonalnej warstwy AlN na szafirze. Proces ten zachodzi nie tylko podczas wstępnej nitrydyzacji podłoża przed wzrostem, ale jeśli warstwa azotku boru na wierzchu jest odpowiednio cienka, amoniak przez cały czas trwania wzrostu może oddziaływać na szafir znajdujący się pod nią. Badania nad oddziaływaniem amoniaku na powierzchnię szafiru i nad tworzeniem w ten sposób cienkiej (rzędu nanometrów) warstwy AlN były prowadzone już przy okazji prac nad wzrostem innych azotków [184, 185, 186], jednak dość agresywne warunki wzrostu azotku boru sprawiają, że mechanizm ten zaczyna odgrywać znaczącą rolę, co należy uwzględnić przy późniejszej analizie widm luminescencji, sygnałów rentgenowskich oraz zdjęć mikroskopowych.

W celu rozseparowania widm luminescencji nitrydyzowanego podłoża i warstwy BN wykonano procedurę wygrzewania i nitrydyzacji jak przed standardowym wzrostem. Zmierzono luminescencję tak przygotowanego szafiru oraz szafiru, z którego zdjęto warstwę BN [187]. Dzięki tym zabiegom udało się wyodrębnić widmo z maksimum w 1.65 eV, pochodzące od podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z cienką warstwą nieintencjonalnego i prawdopodobnie bardzo zdefektowanego AlN lub jakiegoś związku AlO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> na powierzchni. Przeprowadzona analiza

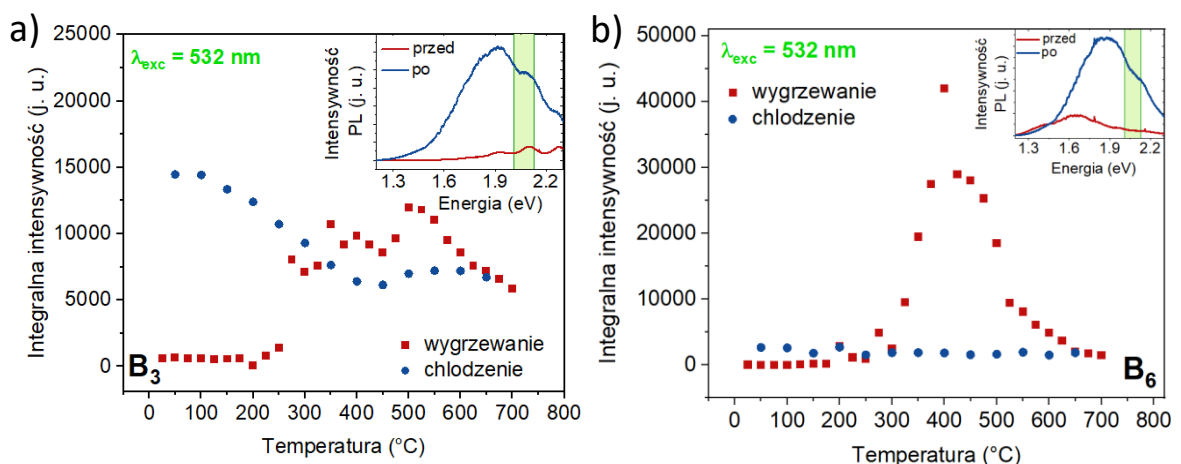


Rysunek 4.23 Widmo fotoluminescencji dla podłoża szafirowego poddanego samej nitrydyzacji oraz po procesie, ale bez warstwy BN na wierzchu. Ostra linia ok. 1.79 eV pochodzi od wzbudzeń Cr<sup>3+</sup> w szafirze.

nescencję tak przygotowanego szafiru oraz szafiru, z którego zdjęto warstwę BN [187]. Dzięki tym zabiegom udało się wyodrębnić widmo z maksimum w 1.65 eV, pochodzące od podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z cienką warstwą nieintencjonalnego i prawdopodobnie bardzo zdefektowanego AlN lub jakiegoś związku AlO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> na powierzchni. Przeprowadzona analiza

umożliwia bardziej precyzyjną interpretację widm od samego BN na podłożu szafirowym, w których skład niejednokrotnie wchodzi przedstawione na rysunku 4.23 pasmo. Uwzględniając ten fakt, można zauważyć obecność pasma 1.65 eV przede wszystkim w widmach próbek **B<sub>5</sub>** i **B<sub>8</sub>**, dla których luminescencja od BN nie jest tak silna i nie zastania sygnału od podłoża. Pasma to jest jednak obecne w większym lub mniejszym stopniu również dla pozostałych próbek. Bardzo ważną obserwacją jest również różnica w intensywności tego pasma dla próbek **B<sub>5</sub>** i **B<sub>8</sub>**. Należy zauważyć, że próbka **B<sub>5</sub>** rosła w zmiennych warunkach, ilość TEB po pewnym czasie została zwiększona, ze względu na bardzo niewielką efektywność wzrostu przy dużym stosunku V/III. To świadczy o tym, że początkowa faza wzrostu cienkiego materiału gęściej upakowanego (epitaksjalnego) trwała dla niej dłużej, więc podłoże szafirowe pozostawało pod wpływem amoniaku przez dłuższy czas. To wpłynęło na większą grubość nieintencjonalnego AlN i prawdopodobnie jego większy stopień zdefektowania.

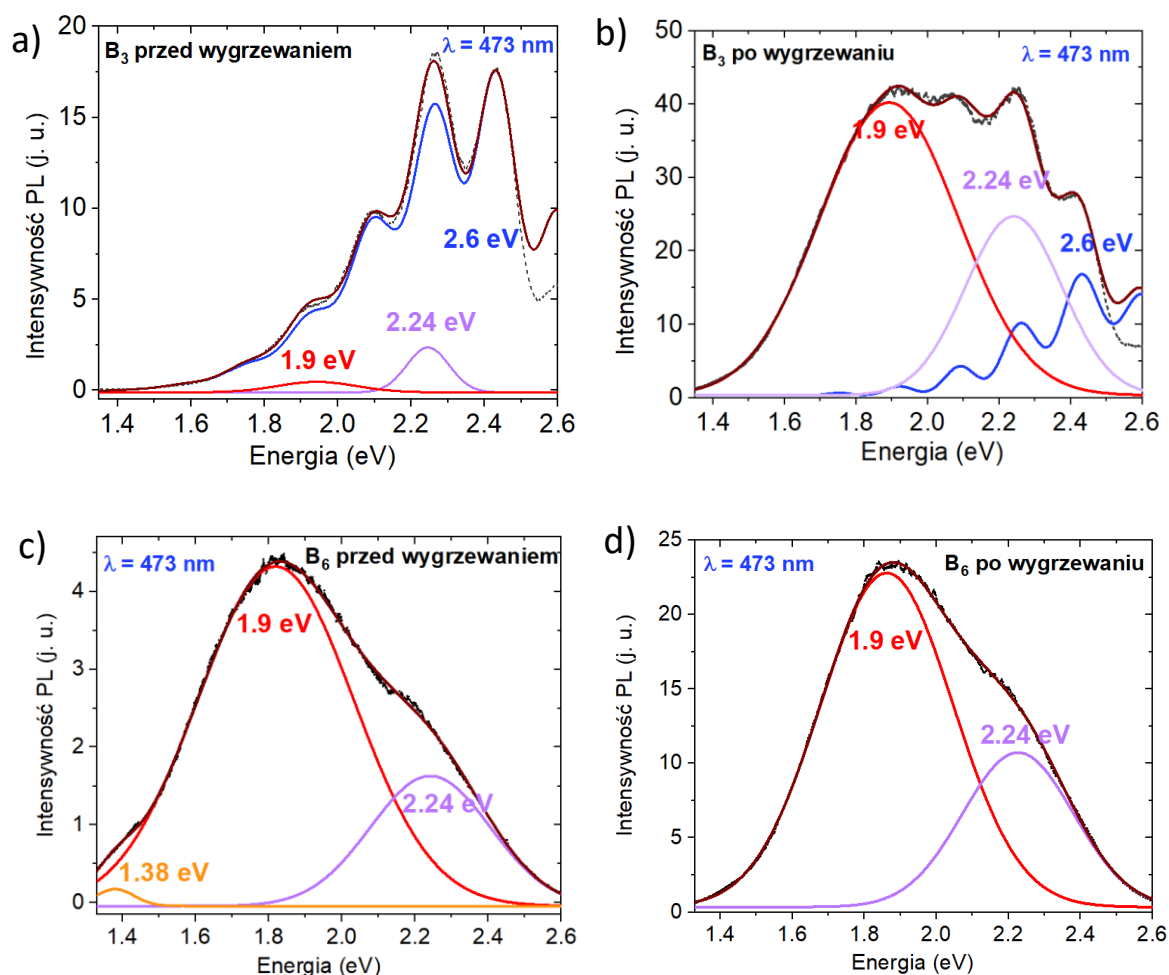
Dwie z próbek HAHP zostały poddane takiej samej procedurze wygrzewania po procesie jak próbka **A<sub>3</sub>**. Wyznaczona integralna intensywność z wąskiego zakresu widmowego, w funkcji zmieniającej się temperatury dla **B<sub>3</sub>** oraz **B<sub>6</sub>**, została przedstawiona na rysunku 4.24. W obydwu przypadkach wygrzewanie zmieniło znacząco nie tylko kształt widma, ale także spowodowało zwiększenie intensywności luminescencji. Takie wyniki dla próbek wyhodowanych przy zastosowaniu bardzo dużych przepływów amoniaku potwierdzają tezę o wodorze pasywowującym defekty odpowiedzialne za luminescencję pobudzaną światłem widzialnym. W przypadku, gdy stosowany przepływ amoniaku osiąga wartości rzędu litrów/min, atomowego wodoru jest w reaktorze tak dużo, że jest w stanie przyłączyć się do niemal wszystkich defektów odpowiedzialnych za pasma luminescencyjne ok. 1.9 eV i ok. 2.24 eV, które pojawiają się w widmie pobudzonym laserem o długości fali 532 nm, dopiero po wygrzaniu próbek typu HAHP.



Rysunek 4.24 Integralna intensywność luminescencji mierzonej w wąskim zakresie (obszar zaznaczony na zielono) dla próbek a) **B<sub>3</sub>** i b) **B<sub>6</sub>**. Widmo pobudzone laserem o długości fali 532 nm.

Dla próbki  $B_6$  – podobnie jak dla  $A_3$  – zaobserwowano wyraźne maksimum intensywności w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ . Obydwie te próbki łączy obecność pasm ok.  $2.24\text{ eV}$  i  $1.9\text{ eV}$ . Oprócz tego, zarówno dla  $B_3$  jak i dla  $B_6$  pojawia się szerokie maksimum ok.  $450^\circ\text{C}$  związane z nieco mniej gwałtownymi zmianami niż poprzednie. Zachowanie może być związane na przykład z odłączaniem kolejnych atomów wodoru i pojawianiem się pośrednich stanów defektowych. Wymaga to jednak dalszych badań rozwiązujących problem naświetlania próbki promieniowaniem laserowym podczas pomiarów, co umożliwi obserwowanie widm w funkcji temperatury w szerokim zakresie spektralnym.

Widma próbek typu  $B$  są zazwyczaj bardziej złożone od widm dla próbek typu  $A$ . Dokładniejsza analiza i dopasowanie krzywych Gaussa uwzględniających model Huang'a - Rhys pozwala rozdzielić poszczególne pasma. Taki numeryczny rozkład widm został przeprowadzony dla próbek z rysunku 4.24 przed oraz po wygrzewaniu w azocie i sprowadzeniu do temperatury pokojowej. Pozwoliło to nie tylko zidentyfikować pasma odpowiadające za obecność różnego rodzaju



Rysunek 4.25 Widma fotoluminescencji próbek typu HAHP, wzbudzone laserem o długości fali  $473\text{ nm}$ :  $B_3$  a) przed i b) po wygrzewaniu w azocie oraz  $B_6$  c) przed i d) po wygrzewaniu, znormalizowane względem czasu naświetlania i względem grubości.

defektów punktowych w azotku boru po procesie wzrostu, ale również zbadać ich ewolucję związaną z wygrzewaniem w atmosferze azotu.

Dopasowanie funkcji Gaussa do widma próbki **B<sub>3</sub>** przed wygrzewaniem (Rys. 4.25 a) potwierdziło przypuszczenia o linii zerofononowej w energii 2.6 eV wraz z jej replikami fononowymi, odległymi o energię fononu równą 169 meV [152, 155]. Bardzo interesujące jest to, że to konkretne widmo było obserwowane również dla niższej energii pobudzenia ( $\lambda_{exc} = 532$  nm, Rys. 4.24 a), ale jego intensywność była znacząco mniejsza. Ten fakt przyczynił się do błędnego odczytania energii ZPL przez inne grupy badawcze [134, 172]. Ze względu na niższą energię pobudzenia oraz filtry odcinające wyżej energetyczną część widma, według nich, pierwszą linią jest ta o energii ok. 2.13 eV. Nasze eksperymenty wykazały, że jest to dopiero drugie powtórzenie fononowe. Niemniej ich interpretacja, wiążąca obecność tego typu luminescencji z węglem pojawiającym się w strukturze azotku boru wydaje się być trafna. Dość regularna struktura próbki, na którą składają się w miarę płaskie i jednorodne płatki o stosunkowo dużej powierzchni, wskazuje na obecność defektów, które nie mają dużego wpływu na wewnętrzną strukturę krystalograficzną i nie deformują płaszczyzn BN. Właśnie dlatego obecność węgla w pozycji azotu lub boru jest tutaj bardziej prawdopodobna niż duża koncentracja luk. Z innych badań, prowadzonych przez prof. dr. hab. Krzysztofa Koronę wiadomo, że próbki charakteryzujące się pasmem 2.6 eV wykazują również luminescencję w obszarze 4.1 eV [30], która jest ściśle wiązana z dime-rem węglowym [165, 166]. Obecność ZPL z powtórzeniami fononowymi może wskazywać na wewnątrzcentrowy charakter przejścia 2.6 eV. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi możemy powiązać to pasmo z obecnością w strukturze defektu typu  $C_N$  (2.77 eV) lub  $C_B$  (2.9 eV) [166]. Wygrzewanie w azocie nie ma wpływu na tę luminescencję. Wartość wyznaczonego parametru  $s$ , wynosząca ok. 1.08, obarczona jest trudnym do określenia błędem związanym z obecnością filtra wycinającego promieniowanie lasera oraz stosowaniem siatki dyfrakcyjnej optymalizowanej na podczerwień.

Oprócz defektu odpowiedzialnego za opisaną powyżej serię linii, w widmie próbki **B<sub>3</sub>** przed wygrzewaniem stwierdzono obecność defektów widocznych wcześniej dla próbek z serii **A** – szerokie linie ok. 1.9 eV oraz 2.24 eV. Po wygrzewaniu, intensywności tych dwóch linii rosną znacząco i stają się dominujące. Widmo takie (Rys. 4.25 b) kształtem przypomina widmo niewygrzewanej próbki **B<sub>2</sub>** (Rys. 4.22), dla której stosunek V/III był dwukrotnie mniejszy. Fakt, że przy takich samych parametrach wzrostu (m. in. takim samym przepływie amoniaku) pasmo 1.9 eV ma dużo większą intensywność dla próbki, gdzie było mniej TEB pozwala przypuszczać, że może to być luka borowa z dołączonymi atomami wodoru. W przeciwieństwie do **B<sub>3</sub>**, widmo próbki **B<sub>6</sub>** składa się przede wszystkim z tych dwóch szerokich linii. Wygrzewanie próbki w atmosferze azotu

znacząco zwiększa intensywność luminescencji zarówno pasma 1.9 eV jak i 2.24 eV. Obecność dużych ilości amoniaku w procesach typu **B**, tutaj szczególnie dla próbki **B<sub>6</sub>**, potwierdza podejrzenie, że wodór przyłącza się do większości defektów odpowiedzialnych za obecność tych dwóch pasm i je pasywuje. Dopiero wygrzewanie w azocie jest w stanie istotnie zwiększyć ich natężenie w widmie PL. Jedyną właściwością wspólną łączącą próbki **A<sub>3</sub>** i **B<sub>6</sub>** jest bardzo porowata i nieuporządkowana struktura obserwowana w obrazie SEM. Takie zaginanie i zwijanie większych połączeń materiału świadczy o dużej koncentracji luk. Większa intensywność pasm 1.9 eV i 2.24 eV dla próbek wyhodowanych w warunkach HAHP sugeruje, że prawdopodobnie są to luki borowe. Weston w swojej pracy [81] rozważa obecność w azotku boru kompleksów luk borowych z różną ilością atomów wodoru. Obecność tego typu defektów mogłaby tłumaczyć zarówno występowanie pasm 1.9 eV, 2.24 eV jak i 2.17 eV dla niskotemperaturowych próbek typu **A**. Przyjmując, że odłączanie kolejnych atomów wodoru od defektu typu  $V_B-3H$  nie wymaga dużej ilości energii, możemy zakładać, że w naszych próbkach występują różne kombinacje defektów takich jak  $V_B-2H$ ,  $V_B-H$  oraz po prostu  $V_B$ . To, że pasma 1.9 eV, 2.17 eV oraz 2.24 eV są szerokie i reagują na naświetlanie światłem lasera, może wskazywać na to, że mechanizmem odpowiedzialnym za te przejścia jest rekombinacja par donor-akceptor. Jeśli założymy, że w próbce jest również jakaś koncentracja  $C_B$ , będących donorami, a pod wpływem wygrzewania pojawiają się różne ilości akceptorów  $V_B-2H$ ,  $V_B-H$  oraz  $V_B$ , to na podstawie pracy [81] możemy wywnioskować, że za pasmo 1.9 eV odpowiedzialna jest rekombinacja między  $C_B - V_B-H$  (2.06 eV), za 2.17 eV  $C_B - V_B-2H$  (2.17 eV) a za 2.24 eV  $C_B - V_B$  (2.23 eV).

Pasmo 1.38 eV pojawia się wyłącznie dla próbek hodowanych w ekstremalnie dużym przesyleniu amoniakiem (stosunek V/III równy lub większy 100) i w wysokich temperaturach. Wpływ wygrzewania na obecność i intensywność tego rodzaju luminescencji jest niemożliwy do określenia, ponieważ rosnąca intensywność pasm 1.9 eV i 2.24 eV całkowicie przesłania pasmo 1.38 eV. Zarówno parametry procesowe jak i doniesienia literaturowe [152, 153] wiążą występowanie tego pasma z obecnością luki borowej.

Szczegółowa analiza widm fotoluminescencji próbek polikrystalicznych pod kątem obecności różnego rodzaju defektów punktowych, daje wiele przydatnych informacji pozwalających połączyć występowanie konkretnych pasm luminescencyjnych z zastosowanymi parametrami wzrostu oraz morfologią powierzchni. Zrozumienie zjawisk zachodzących w materiale objętościowym pozwoli poprawnie interpretować również widma luminescencyjne oraz strukturę defektową próbek epitaksjalnych.

### 4.3 Epitaksjalny BN

Uzyskanie ciągłej, epitaksjalnej warstwy azotku boru techniką MOVPE jest możliwe, chociaż efektywność takiego wzrostu jest bardzo mała w porównaniu do efektywności wzrostu próbek polikrystalicznych. Otrzymanie gładkiej warstwy dobrej jakości wymaga zastosowania konkretnych parametrów wzrostu w modzie ciągłym (CFG) lub przejścia do wzrostu w reżimie pulsacyjnym (FME). Opracowanie technologii otrzymywania takiego monokrystalicznego i atomowo gładkiego materiału jest kluczowe z punktu widzenia zastosowania go, jako podłoża do wzrostu innych materiałów 2D oraz jednej z warstw w heterostrukturach van der Waalsa. W ramach niniejszej pracy dokonano szczegółowej analizy wpływu parametrów wzrostu na właściwości strukturalne i optyczne tego typu próbek, a dzięki zrozumieniu tych zależności opracowano całkowicie nowe metody wzrostu, pozwalające przekroczyć ograniczenia tradycyjnego podejścia CFG i FME.

#### 4.3.1 Morfologia powierzchni – SEM

Wszystkie próbki opisane w tej części to ciągłe, epitaksjalne warstwy azotku boru, ułożone równolegle na powierzchni szafiru. Te cechy wraz z przeciwnymi współczynnikami rozszerzalności termicznej szafiru i azotku boru [63, 64, 65] sprawiają, że podczas studzenia po procesie, BN rozszerza się podczas gdy szafir się kurczy. Skutki takiego zachowania można zaobserwować w obrazie mikroskopowym – epitaksjalny azotek boru wykazuje charakterystyczną sieć zmarszczek [133, 134]. Rozmiar oczek takiej sieci jest związany z grubością warstwy (im grubsza, tym większe oczka i grubsze fałdy). Oprócz zmarszczek, na powierzchni epitaksjalnego azotku boru często występują trójwymiarowe obiekty – zaczątki płatków, grudy, materiał amorficzny. Ich kształt i rozmiar zależą nie tylko od modu i parametrów wzrostu, ale także od dodatkowych procedur stosowanych przed i po wzroście.

#### **Morfologia cienkich próbek typu C.**

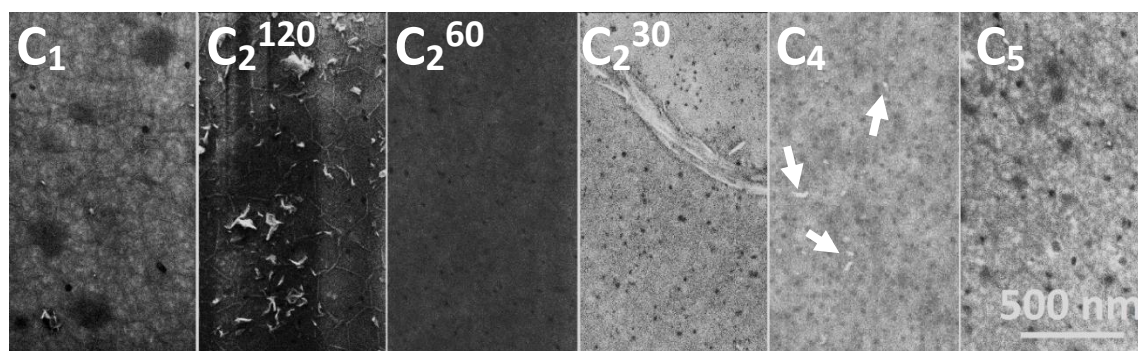
Uzyskanie warstwy epitaksjalnej w modzie ciągłym wymaga zastosowania wysokiego ciśnienia, wysokiej temperatury oraz wzrostu w dużym przesyleniu amoniakiem (HAHP w HT). W wyniku powstaje cienka warstwa, osiągająca grubość do ok. 6 nm. Dalszy wzrost jest możliwy, ale próbki przechodzą wtedy z typu **C** do polikrystalicznych próbek typu **B** (HAHP). Zaobserwowano, że na morfologię powierzchni oraz grubość warstwy wpływ ma szereg czynników, nie tylko takich jak ciśnienie, temperatura i czas wzrostu, ale także stan szafiru po wstępnym

wygrzewaniu i nitrydyzacji. Parametry wzrostu omawianych w tym podrozdziale próbek zebrano w tabeli 4.5 (i w załączniku A na stronie 134). Grubości próbek w dalszej części pracy w większości zostały wyznaczone z symulacji do widma odbicia zmierzonego w podczerwieni [175].

Tabela 4.5 Parametry wzrostu wybranych próbek typu C. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Grubość (nm)
C <sub>1</sub>	1293	800	8000	20	120	3.3
C <sub>2</sub>	1310	800	4000	10	120	4.3
					60	2.6
					30	2.2
					10	2.8
C <sub>3</sub>	1310	800	4000	5	120	2.6
C <sub>4</sub>	1295	900	4000	10	60	2.5
C <sub>5</sub>	1295	700-900	4000	5-10	60	2.3

Skaningowa mikroskopia elektronowa pozwala obserwować wspomniane wcześniej zmarszczki i w ten sposób stwierdzać czy warstwa jest ciągła i w jakim stopniu jest uporządkowana. Wzrost jest bardzo powolny, osiąga wartości rzędu kilku nanometrów na godzinę. Na początku większość materiału dostarczonego przez prekursorzy tworzy równoległą do podłoża, wstępnie uporządkowaną warstwę, ale im dłużej trwa wzrost tym więcej trójwymiarowych obiektów można zaobserwować na powierzchni (Rys. 4.26). Kształt tych obiektów jest charakterystyczny dla tego modu wzrostu – są to cienkie płatki zdeorientowane względem podłoża. Im dłużej trwa wzrost, tym większe rozmiary osiągają (Rys. 4.26 – C<sub>2</sub><sup>120</sup>). Ich powstawanie związane jest z dwuwymiarową naturą azotku boru o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> oraz pojawiającymi



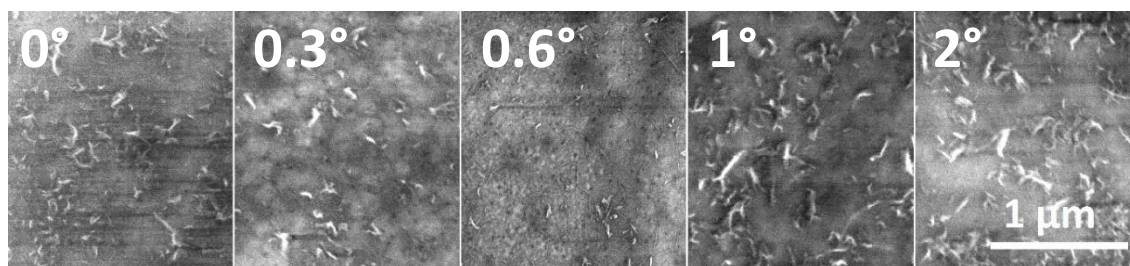
Rysunek 4.26 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek C<sub>1</sub> oraz C<sub>2</sub> dla których wzrost trwał 120 min, 60 min, 30 min oraz C<sub>4</sub> i C<sub>5</sub>. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.



się defektami strukturalnymi, które udostępniają wolne wiązania kowalencyjne, zorientowane prostopadle do powierzchni warstwy. Takie wiązania umożliwiają dalszy wzrost dwuwymiarowego materiału, różnie zdeorientowanego względem podłoża. Za tworzenie płatków mogą odpowiadać centra nukleacji, różnego rodzaju defekty punktowe, ale także granice ziaren azotku boru, które mogą być obrócone względem siebie. Rozmiar oczek sieci azotku boru związany jest z grubością, dlatego dla najcieńszych próbek (Rys. 4.26 –  $C_2^{30}$ ) w obrazie z mikroskopu elektronowego nie udaje się zaobserwować drobnej sieci zmarszczek, których obecność potwierdził dopiero obraz z mikroskopu sił atomowych (AFM) [175]. Dla najcieńszej z pokazanych próbek, na rysunku 4.26 –  $C_2^{30}$ , pokazano miejsce, w którym azotek boru jest zdrapany z szafiru, na granicy BN widać, że zachowuje się on jak ciągła, elastyczna warstwa. Na odsłoniętym szafirze, ale także pod cieńszymi warstwami azotku boru, widać charakterystyczne czarne punkty związane z degradacją szafiru podczas wygrzewania i wstępnej nitrydacji. Z dotychczasowych badań wynika, że ich koncentracja oraz rozmiar również mają wpływ na morfologię powierzchni i właściwości powstającego na nim azotku boru, a uwzględnienie tego faktu pozwala uzyskać gładszą powierzchnię o lepszych właściwościach strukturalnych.

Jednym z czynników zwiększających ilość dziur w powierzchni szafiru jest ciśnienie. Proces  $C_4$  przeprowadzony w nieco wyższym ciśnieniu niż  $C_2^{60}$  sprawił, że koncentracja ciemnych punktów na powierzchni szafiru pod warstwą jest większa i, co za tym idzie, więcej jest miejsc, gdzie azotek boru nie mógł rosnąć od razu na płaskiej powierzchni, ale najpierw musiał zapełnić nierówności podłoża. Z tego powodu orientacja materiału nie zawsze była równoległa do powierzchni szafiru i więcej było centrów, z których mógł się rozpocząć wzrost 3D. W wyniku tego na powierzchni próbki rosnącej w identycznych warunkach i przez ten sam czas, ale w innym ciśnieniu, jedna z próbek jest bardzo gładka, podczas gdy na drugiej koncentracja cienkich płatków (białe, nieregularne obiekty dla próbki  $C_4$ , zaznaczone strzałkami) jest zdecydowanie większa. Uwzględnienie takiej zależności pozwoliło zaproponować modyfikację procesu  $C_4$  – rozpoczęto w niższym ciśnieniu już podczas wygrzewania i stopniowo zwiększano je do wartości z procesu  $C_4$  podczas wzrostu, dodatkowo zminimalizowano czas nitrydacji i wprowadzono zamiast niej kilka minut jeszcze wolniejszego wzrostu (z większym stosunkiem V/III). Wszystkie te zabiegi, zgodnie z przewidywaniami, zredukowały koncentrację czarnych punktów w szafirze, zmniejszając tym samym ilość trójwymiarowych obiektów (oznaczonych strzałkami) na powierzchni powstającego na nim azotku boru (proces  $C_5$ ). Jednocześnie grubość obydwu próbek jest porównywalna ( $C_4$  i  $C_5$ )

Wpływ warunków wygrzewania i nitrydyzacji na podłoże szafirowe, przekładający się na jakość i gładkość azotku boru rosnącego na nim, spowodował rozszerzenie badań na podłoża  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o różnych stopniach odchylenia płaszczyzny powierzchni podłoża od płaszczyzny c szafiru. Tradycyjnie stosowane podłoża (również dla wszystkich dotychczas opisanych próbek) są zdeorientowane o  $0.3^\circ \pm 0.1^\circ$ . W ramach pomiarów jakości azotku boru dla różnie zorientowanych podłoży zastosowano dodatkowo szafir o dezorientacji  $0^\circ$ ,  $0.6^\circ$ ,  $1^\circ$  oraz  $2^\circ$ . Na wszystkich pięciu podłożach o różnych orientacjach przeprowadzono proces  $\text{C}_2$  z czasem wzrostu 120 minut ( $\text{C}_{\text{off}}^{120}$ ) oraz 60 minut ( $\text{C}_{\text{off}}^{60}$ ), otrzymując w ten sposób zestaw próbek o różnych morfologiach powierzchni – od gładkich do trójwymiarowych (Rys. 4.27). Dla obydwu procesów najgładszą powierzchnię z najbardziej regularną siecią zmarszczek otrzymano dla azotku boru wyhodowanego na podłożu o dezorientacji  $0.6^\circ$ . Można również wyciągnąć wniosek, że 120 minut to za długo szczególnie dla wzrostu na podłożach  $0^\circ$ ,  $1^\circ$  oraz  $2^\circ$ . Fakt ten będzie bardzo istotny podczas wzrostów kilkietapowych, gdzie warstwa CFG traktowana jest jako bufor do wzrostu FME (podrozdział 4.1.5) – trójwymiarowe obiekty wyhodowane w pierwszej fazie wzrostu nie znikną, ale będą się propagowały w kolejnych warstwach hodowanych na powierzchni bufora. Kluczowe jest więc otrzymanie możliwie najgładszej warstwy CFG [175].



Rysunek 4.27 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek wyhodowanych w warunkach procesu  $\text{C}_{\text{off}}^{120}$  na podłożach o różnej dezorientacji. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

### Morfologia próbek typu D.

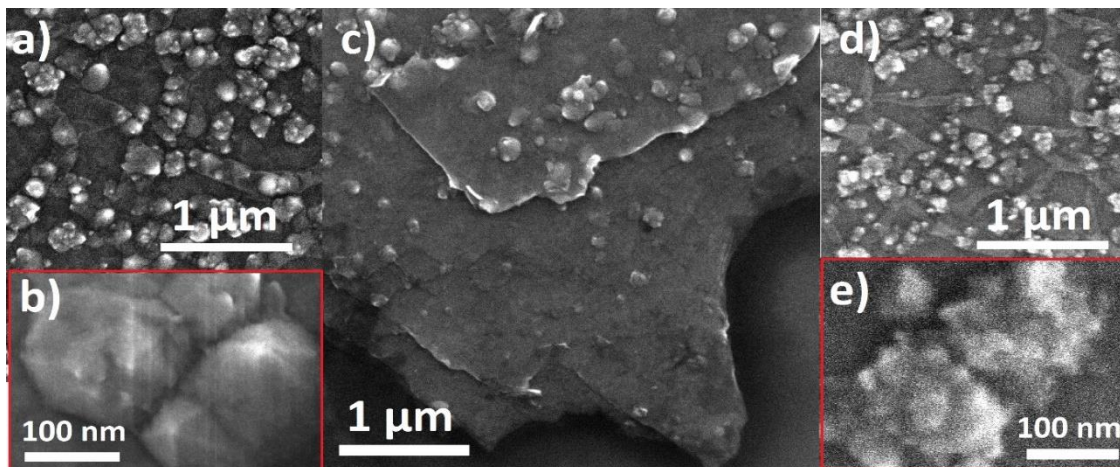
Próbki wyhodowane metodą FME, przy odpowiednim doborze czasów trwania pulsów borowego i amoniakowego, zawsze tworzą warstwę epitaksjalną. Z reguły podczas wzrostu porównywalnym czasem do wzrostu próbek typu C udaje się uzyskać około 6 razy grubszą warstwę azotku boru. Dla próbek typu D, na powierzchni obserwowane są dokładnie te same rodzaje obiektów co dla omówionych dopiero próbek typu C – zmarszczki oraz trójwymiarowe ziarna. W tym wypadku jednak, w zależności od parametrów wzrostu, wytrącenia te mogą przyjmować różne kształty (cienkie płatki, obłe ziarna, poszarpane i nieuporządkowane grudy). Największy wpływ na prędkość wzrostu oraz stopień uporządkowania materiału mają takie czynniki jak temperatura oraz czas trwania pulsu borowego i amoniakowego (zgodnie z sekwencją

z podrozdziału 4.1.3 – puls TEB + *interrupt* + puls NH<sub>3</sub> + *interrupt*). Parametry wzrostu omawianych w tym podrozdziale próbek zebrano w tabeli 4.6 (i w załączniku A na stronie 134).

Tabela 4.6 Parametry wzrostu wybranych próbek typu D. Grubość D<sub>1</sub> wyznaczona na podstawie widma odbicia w podczerwieni, D<sub>2</sub> i D<sub>3</sub> - oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Sekwencja pulsów (s)	Grubość (nm)
D <sub>1</sub>	1285	400	4000	15	1.5+0+3.7+0.8	35.5
D <sub>2</sub>	1265	600	2000	10	4+1+9+1	150
D <sub>3</sub>	1285	400	2000	15	1.5+0+3+0.5	250

Dłuższy puls borowy w stosunku do amoniakowego (jak w procesie D<sub>3</sub>) powoduje powstawanie ziaren o bardziej regularnych kształtach, które często wykazują symetrię pięciokrotną (Rys. 4.28 b), obserwowaną już dla jednej z próbek polikrystalicznych (Rys. 4.10). W tym wypadku, wzrost w przesyconiu TEB również może sprzyjać generowaniu luk azotowych. Na krawędzi warstwy azotku boru, która uległa rozwarstwieniu podczas transferu na inne podłoże (Rys. 4.28 c) można zauważyć, że trójwymiarowe obiekty generowane są już od początku wzrostu i zwiększają swoje rozmiary wraz z czasem trwania procesu.

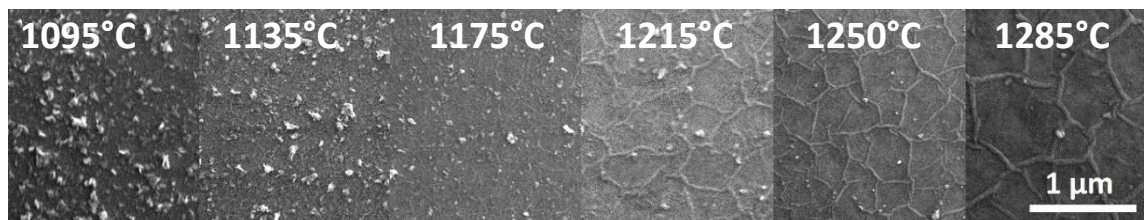


Rysunek 4.28 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek D<sub>3</sub> (a,b oraz c) i D<sub>2</sub> (d oraz e). Na zdjęciu c) widoczna krawędź azotku boru rozwarstwiającego po delaminacji z podłoża szafirowego.

### Wpływ temperatury wzrostu na morfologię próbek typu D.

Proces D<sub>1</sub> posłużył za wzór do wyhodowania całej serii próbek w różnych temperaturach wzrostu – od 1050°C do 1285°C. Dwie najbardziej widoczne różnice to grubość (im wyższa temperatura, tym grubsza jest ciągła warstwa azotku boru) oraz ilość trójwymiarowych wytrąceń na powierzchni (im wyższa temperatura, tym powierzchnia próbki jest gładsza, Rys. 4.29). Niższa temperatura, sprawia, że trafiające na powierzchnię prekursorzy mają niski stopień dyfuzji

i w takich warunkach tworzy się więcej nieuporządkowanych centrów nukleacji. Azotek boru powstały w ten sposób nie dostaje wystarczającej energii, żeby warstwy uzyskały wysokie uporządkowanie strukturalne, a stosunkowo duża ilość defektów strukturalnych powoduje tworzenie trójwymiarowych obiektów.



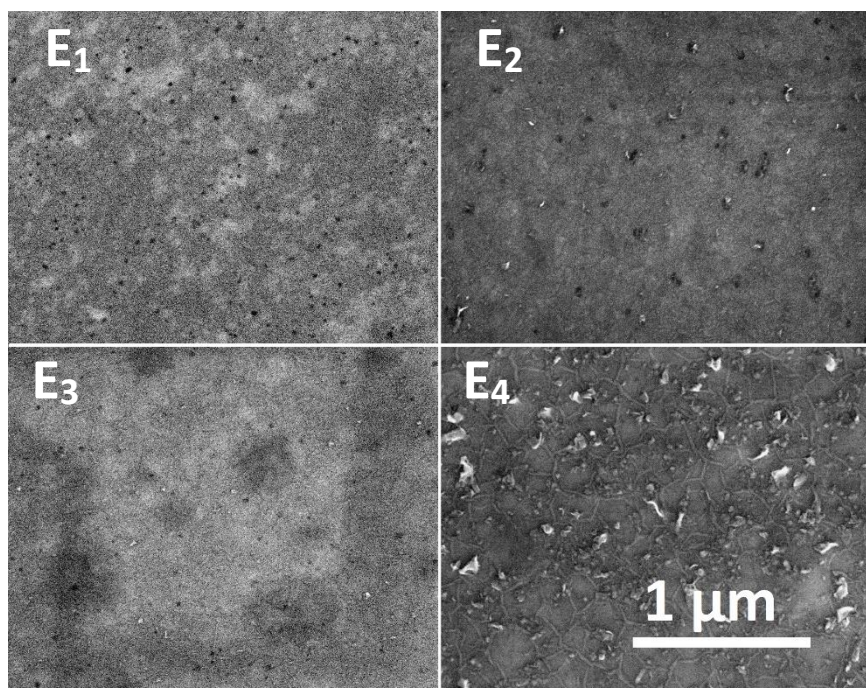
Rysunek 4.29 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek wyhodowanych na podstawie procesu  $D_1$  w różnych temperaturach. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

### Morfologia próbek typu E.

Prędkość wzrostu próbek typu E (wyhodowanych dokładnie w tych samych warunkach co próbki D, ale z „dostrzykiem” amoniaku w pulsach borowych), gwałtownie wyhamowuje w porównaniu do analogicznych próbek typu D. Przez taki sam czas wzrostu, przy takiej samej ilości cykli powstaje warstwa około 2-5 razy cieńsza, w zależności od przepływu amoniaku w pulsie borowym. Proces powstawania wszystkich próbek typu E bazował na wzroście  $D_1$ , jedyną zmienną był przepływ amoniaku (od 10 do 100 ccm). Im większy „dostrzyk” amoniaku, tym bardziej wzrost zwalniał, im mniejszy, tym grubsza warstwa rosła, ale paradoksalnie, miała na sobie więcej trójwymiarowych obiektów na powierzchni niż analogiczna próbka typu D. Co więcej, obiekty te przypominały bardziej zaczątki trójwymiarowych płatek (Rys. 4.26) niż dość symetryczne ziarna, typowe dla próbek z grupy D (Rys. 4.28). Parametry wzrostu omawianych próbek typu E zebrano w tabeli 4.7 (i w załączniku A na stronie 134).

Tabela 4.7 Parametry wzrostu wybranych próbek typu E. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ $NH_3$ (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
E <sub>1</sub>	1295	400	100-4000	0-15	2.7
E <sub>2</sub>	1285	400	40-4000	0-15	3.9
E <sub>3</sub>	1295	400	20-4000	0-15	10.7
E <sub>4</sub>	1295	400	10-4000	0-15	20.6



Rysunek 4.30 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek typu E wyhodowanych z niewielkim przepływem amoniaku w pulsie borowym –100, 40, 20 i 10 ccm. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

#### Morfologia próbek typu F.

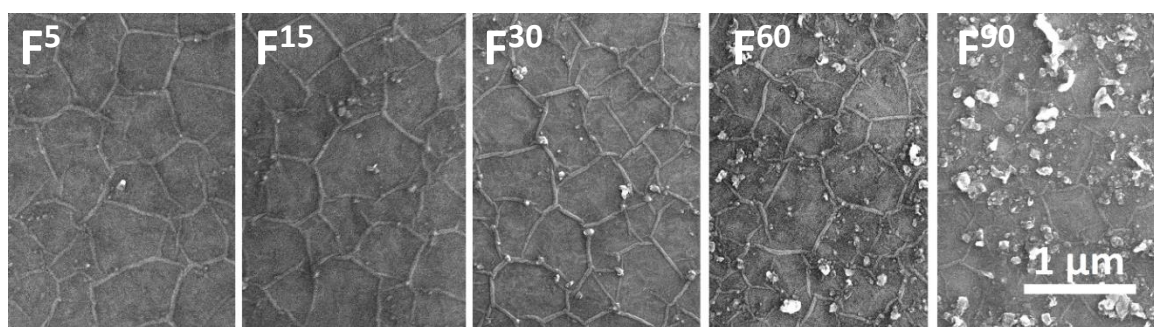
Wzrost dwuetapowy [175] opiera się na wykorzystaniu wstępnie uporządkowanej warstwy CFG (próbka typu C) jako bufora do późniejszego wzrostu FME (jak dla próbek typu D). Dzięki zastosowaniu odpowiedniego czasu nitrydyzacji, odpowiedniego bufora, wygrzewań przed i po wzroście możliwe jest uzyskiwanie azotku boru z mniejszą liczbą trójwymiarowych obiektów oraz z większymi oczkami w sieci zmarszczek. Wzrost próbek typu F daje więc najwięcej możliwości i jest prawdopodobnie metodą, która najprędzej pozwoli otrzymać azotek boru jakościowo porównywalny z materiałem objętościowym.

Tabela 4.8 Zestawienie parametrów wzrostu wyjściowej próbki typu D oraz przykładowych warunków wzrostu dla analogicznych próbek FME wyhodowanych na buforach CFG (F). Grubość D wyznaczona na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Grubość (nm)
D	1295	400	0-4000	0-15	60	35.5
F	1310	800	4000	10	5-90	~30
	1295	400	0-4000	0-15	60	

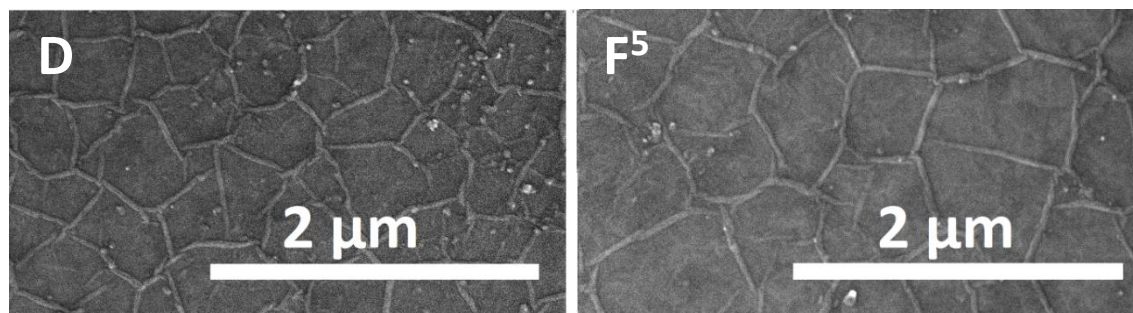
### Wpływ czasu wzrostu bufora na morfologię próbek typu F.

Morfologia powierzchni warstwy buforowej CFG, jak już wspomniano na początku tego podrozdziału, jest bardzo czuła na zmiany warunków wzrostu (temperatury, ciśnienia), ale także silnie zależna od czasu wzrostu. Seria próbek wyhodowanych na buforach o różnych czasach wzrostu (czas w minutach zaznaczono indeksem górnym w nazwie próbki) pokazuje, że trójwymiarowe obiekty powstałe w pierwszej fazie wzrostu, propagują się przez całą próbkę dwuetapową [175]. Przeprowadzone badania sugerują, że należy dobrać czas wzrostu bufora w taki sposób, żeby rosnąca na nim warstwa FME nie podlegała już oddziaływaniom szafiru i jednocześnie, żeby na powierzchni nie rozpoczął się jeszcze wzrost trójwymiarowy, który negatywnie wpłynie na gładkość. Udało się ustalić, że przy standardowych warunkach wzrostu warstwy CFG, wystarczy hodować bufor przez 5 min, a rosnący na nim dalej, pulsacyjny BN jest nie tylko lepszy strukturalnie niż jego odpowiednik powstający bezpośrednio na szafirze, ale jednocześnie jego powierzchnia jest gładsza i praktycznie całkowicie pozbawiona trójwymiarowych obiektów (Rys. 4.31 - F<sup>5</sup>).



Rysunek 4.31 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek typu F wyhodowanych tak jak opisano w tabeli 4.8 na warstwach CFG (C) o różnych czasach wzrostu. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

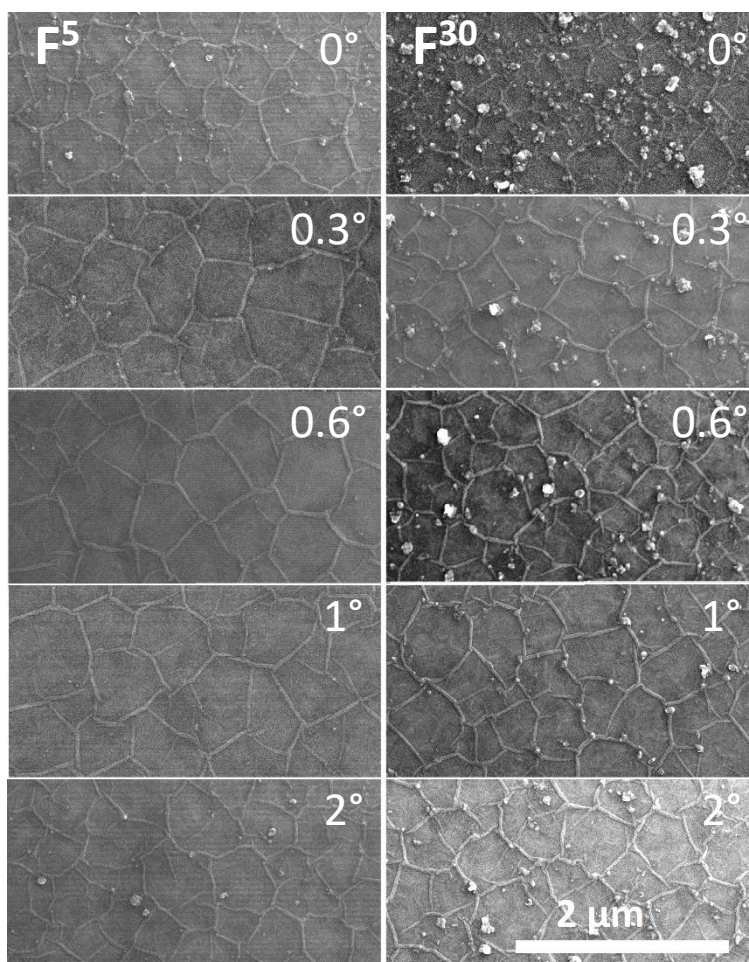
Porównując obraz powierzchni dla próbki typu D (FME) oraz F<sup>5</sup> można zauważyć, że dobrane odpowiedniego bufora pozwala nie tylko zredukować ilość trójwymiarowych obiektów na powierzchni powstającego materiału, ale także zwiększyć rozmiar oczek sieci, co świadczy o lepszym ułożeniu i jakości krystalograficznej azotku boru (Rys. 4.32).



Rysunek 4.32 Obraz SEM morfologii powierzchni próbki FME wyhodowanej a) bezpośrednio na szafirze (D), b) na cienkim buforze CFG (F<sup>5</sup>).

### Wpływ dezorientacji podłoża na morfologię próbek typu F.

Dla próbek dwuetapowych przeprowadzono również badanie wpływu dezorientacji podłoża na jakość powstających na nich warstw BN. Podobnie jak w przypadku próbek CFG, największą gładkość powierzchni udało się uzyskać dla podłoży ciętych pod kątem  $0.6^\circ$  oraz  $1^\circ$  względem osi *c*.



Rysunek 4.33 Obraz SEM morfologii powierzchni próbek wyhodowanych według procesów  $F^5$  i  $F^{30}$  na podłożach szafirowych o różnej dezorientacji. Skala jednakowa dla wszystkich próbek.

Kolejną rzeczą, na którą można zwrócić uwagę jest duża różnica w wielkości oczek sieci podłoża bez dezorientacji ( $0^\circ$ ) w porównaniu do wszystkich pozostałych. Dla tych próbek warstwa azotku boru jest związana z szafirem w większej liczbie punktów, co potwierdzają zdjęcia SEM samego bufora na podłożach o różnej dezorientacji (Rys. 4.27). Jest to więc kolejne potwierdzenie, że wzrost dwuetapowy wymaga starannie dobranej warstwy buforowej, bo to ona w dużej mierze decyduje o właściwościach i morfologii powierzchni całej próbki.

### Wpływ warunków przed i po wzroście, na morfologię powierzchni próbek typu F.

Czas i warunki wzrostu bufora oraz dezorientacja podłoża nie są jedynymi parametrami, które mogą wpływać na właściwości i morfologię powierzchni próbek wieloetapowych. Zaobserwowano, że stosowane procedury przed i po wzroście również mogą jeszcze poprawić jakość otrzymywanego azotku boru. W ramach prowadzonych prac wykorzystano wzrost różnych warstw na powierzchni standardowego bufora CFG, żeby określić możliwie najlepsze warunki wzrostu próbek wieloetapowych. Parametry wzrostu dla omawianych dalej próbek zebrano w tabeli 4.9 (i w załączniku A na stronie 134).

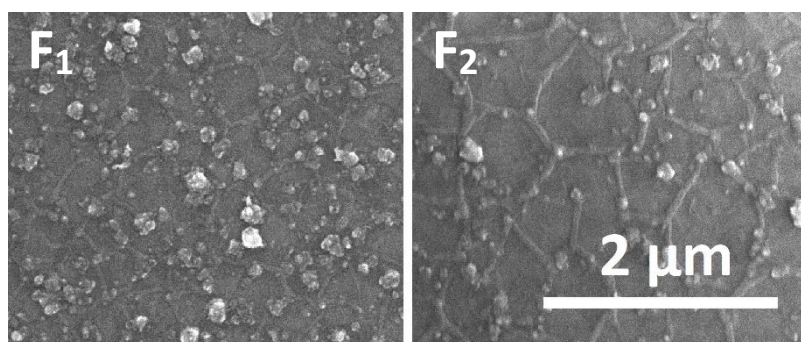
Tabela 4.9 Parametry wzrostu wybranych próbek typu F. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Mod wzrostu	Grubość (nm)
F <sub>1</sub>	1310	800	4000	10	60	CFG	50.0
	1300	600	0-2000	0-10	150	FME	
F <sub>2</sub>	1310	800	4000	10	60	CFG	55.9
	1295	400	0-4000	0-15	120	FME	
F <sub>3</sub>	1310	800	4000	10	30	CFG	20.0
	1300	400	20-4000	0-15	10	FME+	
	1300	400	0-4000	0-15	40	FME	
F <sub>4</sub>	1305	800	4000	10	30	CFG	33.6
	1300	400	20-4000	0-15	30	FME+	
	1300	400	0-4000	0-15	60	FME	
F <sub>5</sub>	1310	800	4000	10	50	CFG	37.2
	1295	400	20-4000	0-15	15	FME+	
	1295	400	0-4000	0-15	60	FME	
F <sub>6</sub>	1295	800	4000	10	10	CFG	8.1
	1295	400	20-4000	0-15	60	FME+	

Oczywistym jest, że nie tylko pierwszy etap wzrostu rzutuje na właściwości całej warstwy, ale również warunki wzrostu FME są ważne i odpowiednie ich dobranie może istotnie wpłynąć na właściwości (Rys. 4.34). Wyhodowanie grubszej warstwy FME na powierzchni grubszego bufora (60 min), co miało miejsce w procesie F<sub>1</sub> oraz F<sub>2</sub>, powoduje większą koncentrację ziaren trójwymiarowych mających jednocześnie większe rozmiary (Rys. 4.34). Dodatkowo

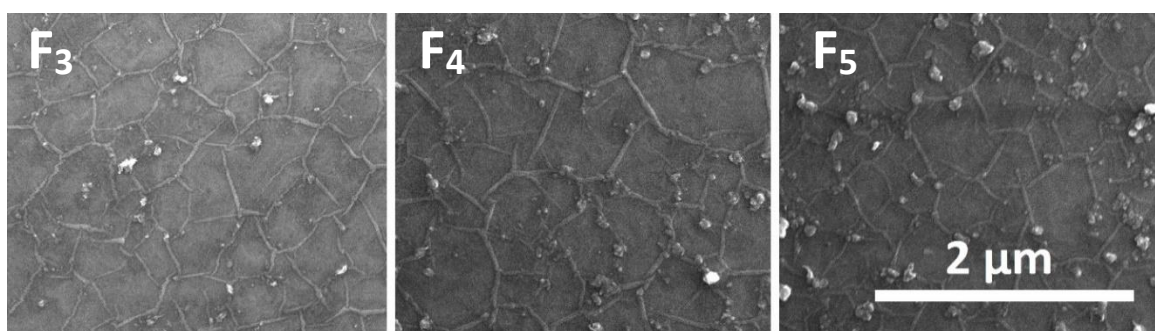


zastosowanie zupełnie innych warunków wzrostu, powoduje, że oczka sieci dla próbek  $F_1$  są znacznie drobniejsze, co może sugerować, że takie warunki powodują powstawanie większej ilości centrów nukleacji już na wstępnym etapie wzrostu.



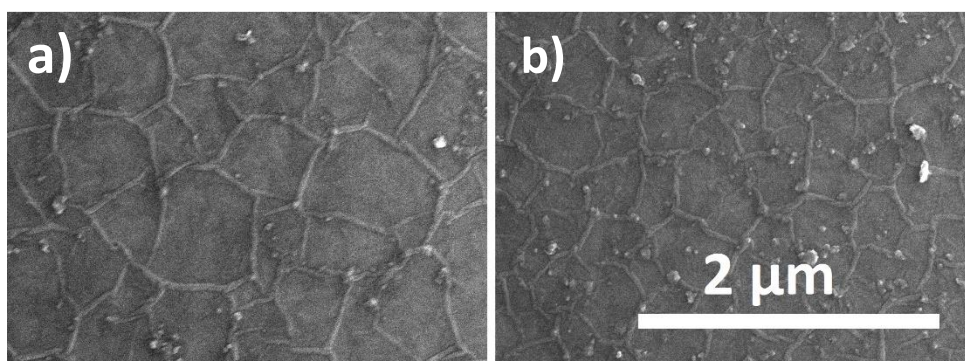
Rysunek 4.34 Obraz morfologii powierzchni próbek wyhodowanych z różnymi warstwami FME na takim samym buforze CFG. Skala jednakowa dla obydwu próbek.

Zastosowanie pośredniej warstwy FME+ (BN typu E) pomiędzy cienkim buforem CFG, a właściwą warstwą FME wydaje się być bardzo obiecującym podejściem (Rys. 4.35). Dzięki temu nie ma ostrego przejścia z powolnego wzrostu ciągłego, do szybkiego pulsacyjnego, ale jest pewien gradient prędkości, który może zapewnić, że wzrost pomiędzy tymi dwoma skrajnymi etapami przejdzie łagodnie i zacznie przyspieszać powoli, nie wprowadzając dodatkowych centrów nukleacji i gwałtownych zmian na powierzchni rosnącego azotku boru. Dobranie odpowiednich czasów wzrostu poszczególnych warstw jest kluczowe jeśli chodzi o morfologię powierzchni powstającego materiału. Próbka  $F_6$  została wyhodowana w celu sprawdzenia jak cienki bufor (10 min) wpływa na właściwości samej warstwy FME+. Otrzymane dla niej wyniki zostaną omówione w dalszej części pracy.



Rysunek 4.35 Obraz SEM morfologii powierzchni różnych próbek trzyetapowych -  $F_3$ ,  $F_4$  i  $F_5$ .

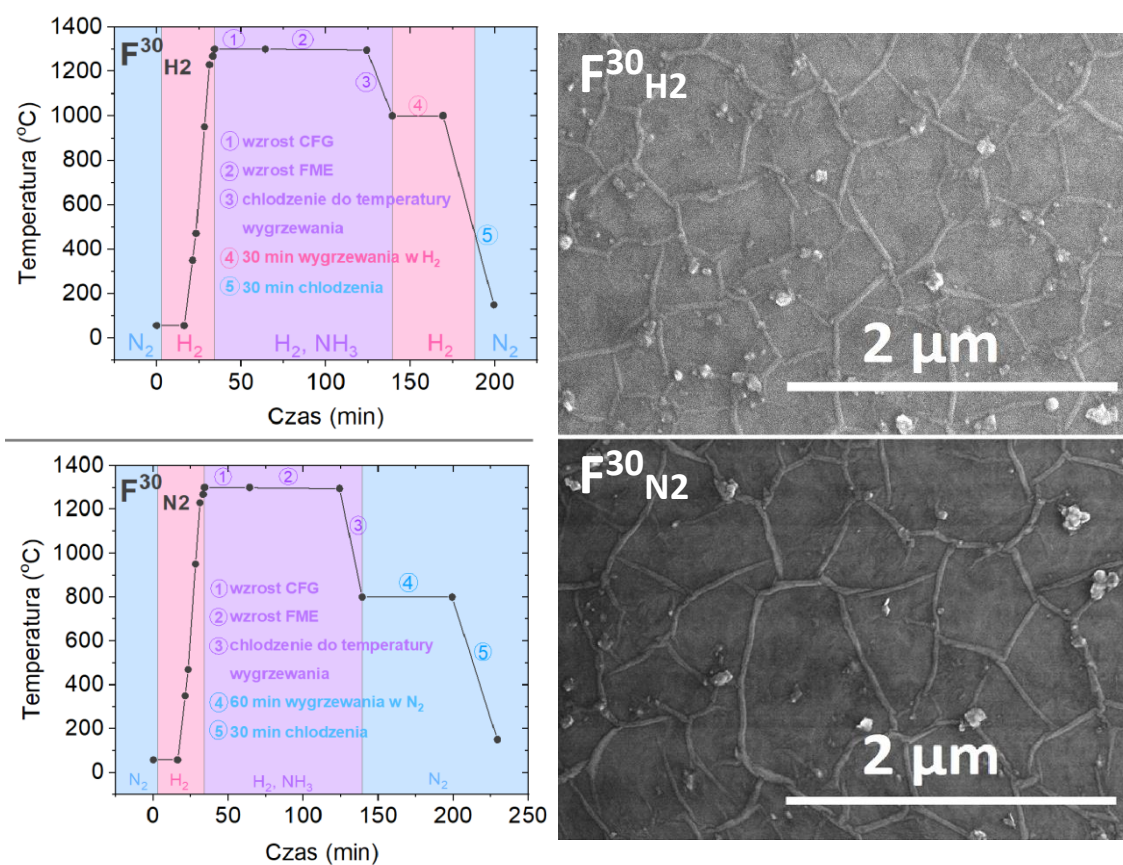
Okazuje się, że gaz w jakim układ dochodzi do zadanych parametrów wzrostu, przy tak wysokich temperaturach, wpływa na morfologię powierzchni całej warstwy dwuetapowej. Wszystkie dotychczas opisane próbki zostały wyhodowane w wodorze, również stabilizacja warunków następowała w tym gazie. Jest to gaz dość reaktywny, często używany do trawienia, spodziewano się więc, że obojętny azot spowoduje, że w tak wysokich temperaturach (ok. 1300°C)



Rysunek 4.36 Próbki wyhodowane w wodorze na podstawie procesu  $F^{15}$ , dla których stabilizacja warunków wzrostu zachodziła a) w wodorze i b) w azocie. Skala jednakowa dla obydwu próbek.

nie będzie on degradował szafiru, dzięki czemu jego powierzchnia będzie gładsza, a azotek boru będzie miał mniej punktów, w których zakotwiczy się w podłożu za pomocą wiązań kowalencyjnych. To mogłoby spowodować zmniejszenie ilości obiektów 3D na powierzchni. Wynik był jednak zupełnie odwrotny. Okazało się, że stabilizacja warunków w azocie gwałtownie pogarsza gładkość powierzchni – ziaren jest więcej, a oczka sieci są zdecydowanie drobniejsze (Rys. 4.36).

Ostatnią procedurą, którą zastosowano, żeby poprawić jakość próbek dwuetapowych było wygrzewanie ich tuż po wzroście w wodorze i w azocie. W obydwu przypadkach powtórzono



Rysunek 4.37 Profil temperaturowy podczas wzrostu próbek  $F^{30}$  wygrzewanych po wzroście w wodorze i w azocie wraz z obrazem morfologii powierzchni SEM.

proces  $F^{30}$ , jednak pierwszy zakończono 30 minutowym wygrzewaniem w wodorze, w  $1000^{\circ}\text{C}$  -  $F^{30}_{\text{H}_2}$ , a drugi 60 minutowym wygrzewaniem w azocie, w  $800^{\circ}\text{C}$  -  $F^{30}_{\text{N}_2}$  (Rys. 4.37). Obydwa podejścia spowodowały wygładzenie powierzchni próbki typu **F**, zmniejszenie koncentracji trójwymiarowych ziaren na powierzchni oraz zwiększenie rozmiaru oczek sieci pomiędzy zmarszczkami. Wygrzewanie w azocie dało najbardziej spektakularny rezultat. Metoda wymaga dalszych badań – w szczególności zastosowania różnych czasów wygrzewań, różnych temperatur, wprowadzenia dodatkowego wygrzewania pomiędzy pierwszym i drugim etapem wzrostu.

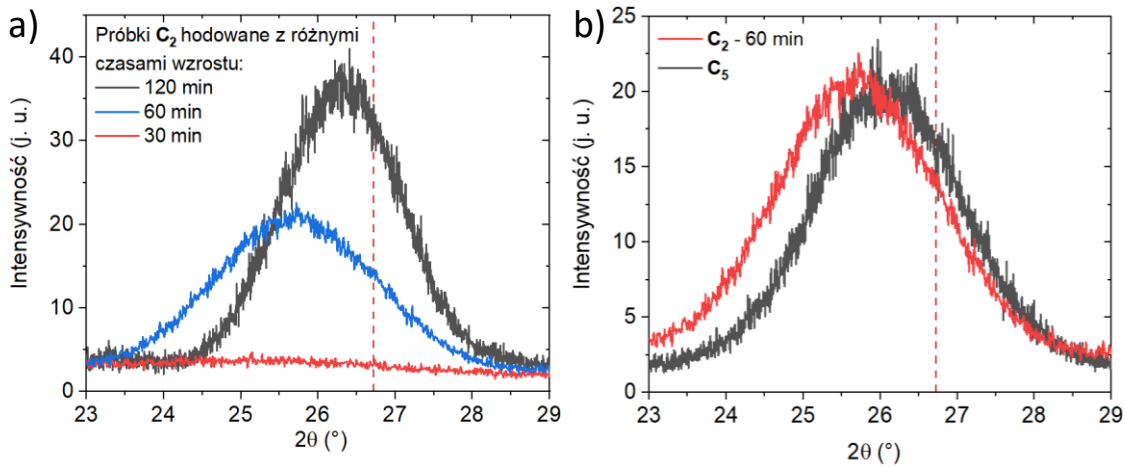
Zgromadzenie tak dużej ilości informacji na temat czynników polepszających morfologię powierzchni i jakość azotku boru udostępniła niemal nieograniczoną liczbę kombinacji wymagających przetestowania. Połączenie odpowiedniego bufora CFG z odpowiednią warstwą FME na wierzchu na podłożu o dezorientacji dającej najlepsze wyniki ( $0.6^{\circ}$  lub  $1^{\circ}$ ) oraz wygrzanie takiej próbki w azocie po wzroście mogłoby zapewnić otrzymanie warstwy epitaksjalnego azotku boru o niespotykanej dotąd jakości, porównywalnej z materiałem objętościowym.

#### 4.3.2 Struktura krystaliczna – XRD

Dla próbek o dobrym uporządkowaniu epitaksjalnego azotku boru względem szafiru, możliwe jest zaobserwowanie nawet kilkunanometrowej warstwy za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunku 4.38 przedstawiono skany  $2\theta/\omega$  dla wybranych próbek typu **C**. Można zaobserwować gwałtowne różnice w intensywności sygnału dla próbek hodowanych z różnymi czasami wzrostu, a także przesuwanie się maksimum sygnału w kierunku wartości literaturowej (Rys. 4.38 a). Wiąże się to z kilkoma efektami – po pierwsze, warstwa która rośnie krócej jest po prostu cieńsza, więc i sygnał od niej pochodzący jest mniej intensywny. Po drugie, zanim warstwa zacznie się porządkować, musi wygładzić nierówności szafiru i zapełnić dziury powstałe w szafirze w tak wysokiej temperaturze. Trzeci efekt, który również może mieć tu swój udział, to porządkowanie warstwy powstałej w pierwszych minutach wzrostu podczas dalszego procesu – próbka przebywa w wysokiej temperaturze do momentu zakończenia wzrostu, więc materiał, który osadził się na początku ma dodatkowy czas, żeby zrekrystalizować i uporządkować się lepiej pod wpływem ciągle dostarczanej do niego, za pomocą grzania, energii.

Na rysunku 4.38 b) przedstawiono porównanie sygnału XRD dla próbki **C<sub>5</sub>** wyhodowanej w zmiennym ciśnieniu (CFG) do standardowej próbki z procesu **C<sub>2</sub>** (CFG w stałym ciśnieniu)

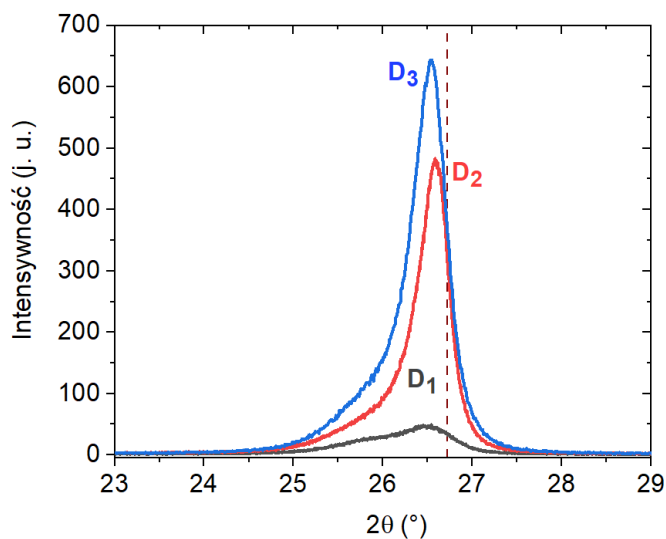
o porównywalnej grubości. Widać, że stosując inne ciśnienia i minimalizując trawienie szafiru można uzyskać cienką warstwę bardziej zbliżoną stałą sieci do wartości literaturowej.



Rysunek 4.38 Skan  $2\theta/\omega$  dla próbek a) wyhodowanych na podstawie procesu  $C_2$  z różnymi czasami wzrostu oraz porównanie dla próbek o podobnej grubości, ale wyhodowanych w różnych warunkach. Przerzywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

Stała sieci odbiegająca tak bardzo od wartości literaturowej wskazuje, że próbki typu **C** składają się przede wszystkim z turbostratycznego azotku boru, we wstępnej fazie porządkowania. Dla grubszych próbek epitaksjalnych, hodowanych między innymi w mo-dzie FME (próbki typu **D**), sygnał rentgenowski w większości przypadków dzieli się na dwie skła-dowe – od gorzej uporządkowanego, turbostratycznego BN dla niższych kątów i od dobrze upo-rządkowanego  $sp^2$ -BN (zarówno heksagonalnego jak i romboedrycznego) dla kątów wyższych.

Na rysunku 4.39 zaprezentowano wyniki dla trzech próbek FME wyhodowanych w różnych



Rysunek 4.39 Skan  $2\theta/\omega$  próbek typu **D** wyhodowanych w różnych warunkach wzrostu. Przerzywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

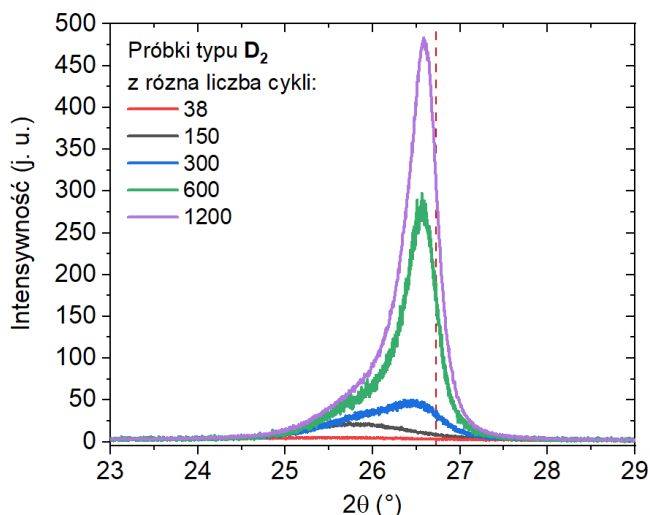
warunkach i z różnymi czasami trwania pulsów amoniakowych i borowych. Widmo dla każdej z trzech próbek, tak jak wspo-mniano powyżej, składa się z sy-gnału od azotku boru turbostra-tycznego i  $sp^2$ . Najbardziej intensywny sygnał dla **D<sub>3</sub>** wynika z jej ekstremalnej grubości jak na próbkę tego typu. Naj-słabszy – **D<sub>1</sub>** również związany jest z jej grubością. Jej sygnał ma

również najmniejszy wkład procentowy sygnału od  $sp^2$ -BN do całego widma. To zachowanie udało się wyjaśnić, przygotowując serię próbek wyhodowanych według procesu  $D_2$ , ale z różną liczbą pulsów (Rys. 4.40).

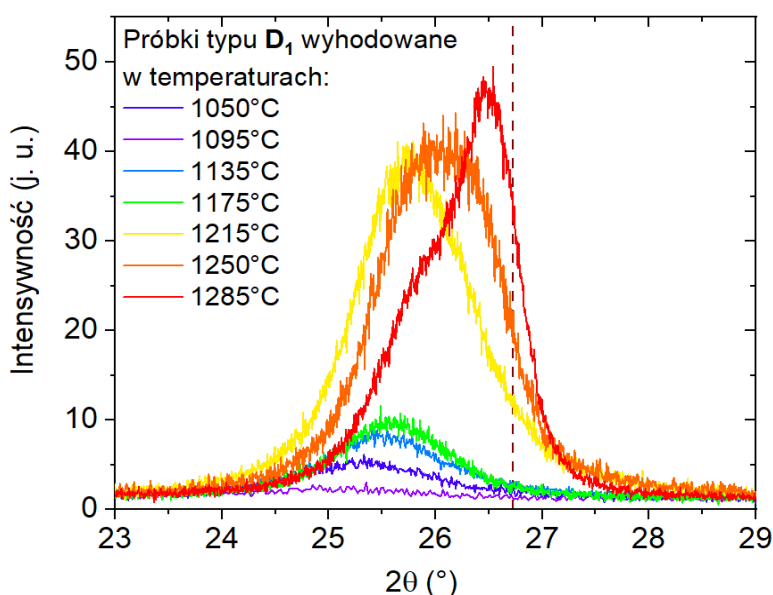
Z rysunku 4.40 można wywnioskować, że we wstępnej fazie wzrostu FME, materiał bardzo gęsto i chaotycznie zarodkuje powierzchnię szafiru. Azotek boru jest wtedy jeszcze mocno nieuporządkowany, powtarzające się co kilka sekund pulsy

borowe defektują go, prawdopodobnie wprowadzając do niego także węgiel obecny w metaloorganice. Dopiero w pulsach amoniakowych materiał ma czas na wygładzenie i pozbycie się części defektów. Dopóki nie wytworzy się swego rodzaju warstwa nukleacyjna między szafirowym podłożem, a rosnącym materiałem [176], to nie będzie on dawał sygnału dyfrakcyjnego. Wraz ze zwiększającą się liczbą cykli, wartość kąta maksimum intensywności zbliża się do wartości literaturowej, jednak można zaobserwować, że istnieje bariera, której dalsze zwiększanie grubości warstwy nie pozwala już przekroczyć.

Kolejnym czynnikiem, wpływającym nie tylko na morfologię powierzchni (Rys. 4.29), ale również jakość strukturalną, jest temperatura wzrostu. W niższych temperaturach powstają



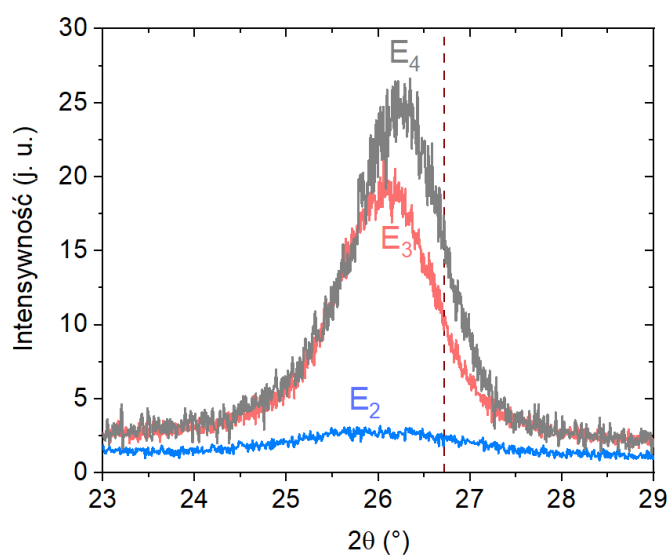
Rysunek 4.40 Skan  $2\theta/\omega$  próbek wyhodowanych na podstawie procesu  $D_2$ , ale trwającego różną liczbę cykli. Przerwana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].



Rysunek 4.41 Skan  $2\theta/\omega$  próbek typu  $D_1$  wyhodowanych w różnych temperaturach. Przerwana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

cieńsze warstwy (rzędu kilkunastu nanometrów dla 1050 °C). Obserwowany dla nich sygnał jest nieporównywalnie słabszy niż dla kilkakrotnie cieńszych próbek typu **C** (Rys. 4.38). To świadczy o złej jakości krystalograficznej takiej próbki. Dopiero przekroczenie temperatury 1250°C skutkuje powstaniem warstwy składającej się nie tylko z turbostratycznego azotku boru, ale również dobrze ułożonego  $sp^2$ -BN (Rys. 4.41).

Proces **D**<sub>1</sub> w 1285°C był procesem bazowym dla wzrostów typu **E**. Zachowanie ciągłego przepływu amoniaku, również w pulsach borowych, tak jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, znacząco spowalnia wzrost – im większy jest przepływ amoniaku w pulsie borowym, tym wolniej rośnie warstwa azotku boru, osiągając warunki wzrostu pośrednie między wzrostem CFG



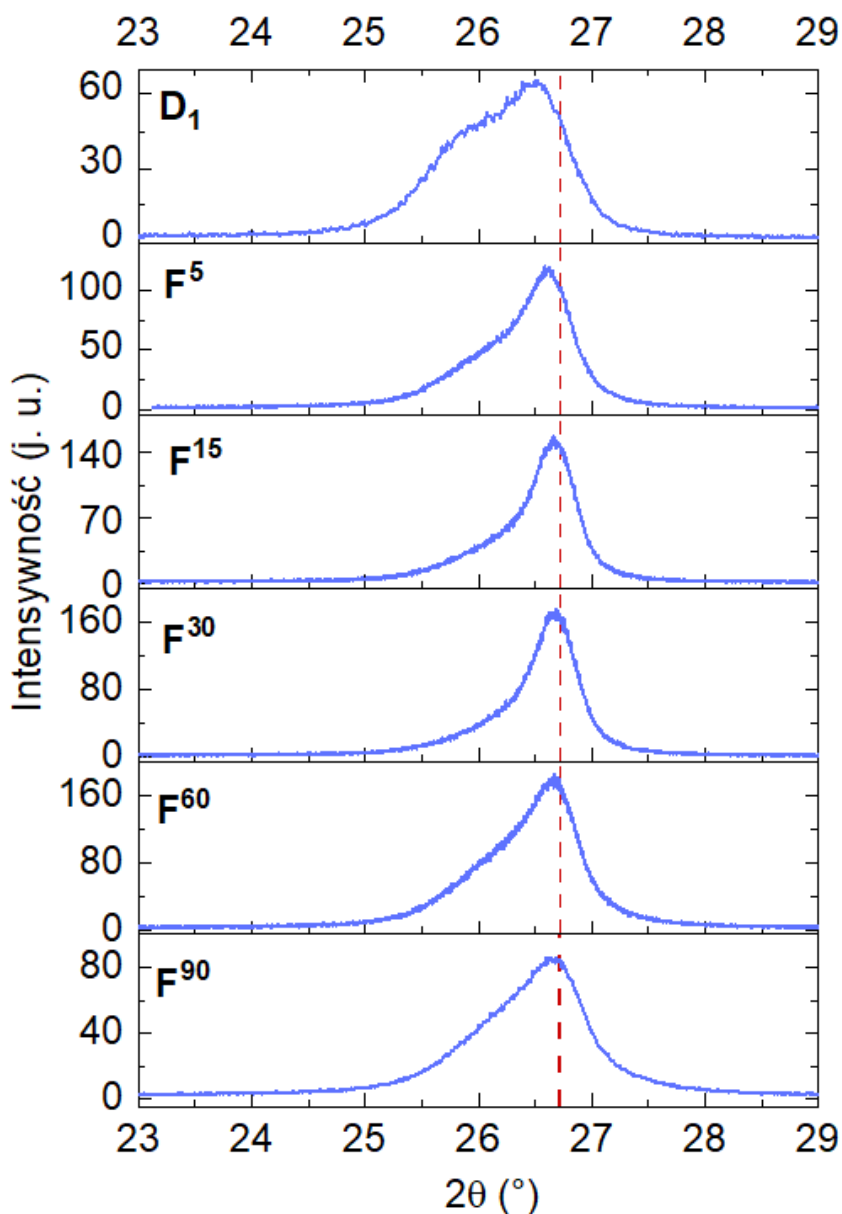
Rysunek 4.42 Skan 2θ/ω wybranych próbek typu **E**. Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

a FME. Odpowiednio dobierając ilość dostrzykiwanego  $NH_3$ , można sterować nie tylko morfologią powierzchni, ale także grubością otrzymywanej warstwy i jej jakością krystalograficzną. Z wybranych próbek, E<sub>3</sub> wydaje się być najbardziej obiecująca – oprócz dość gładkiej powierzchni, obserwowany jest dla niej intensywny sygnał rentgenowski, odpowiadający turbostratycznemu azotkowi boru (Rys. 4.42). Stała

sieci nie osiąga tak dobrych wartości jak dla próbek typu **C**, udaje się jednak uzyskać grubszą warstwę materiału w podobnym czasie, dodatkowo nieobarczoną wzrostem 3D na powierzchni.

Wykorzystanie wiedzy o całkiem dobrym porządkowaniu warstw typu **C** od samego początku wzrostu oraz o chaotycznej nukleacji próbek typu **D**, potwierdzone badaniami rentgenowskimi, pozwoliło na opracowanie metody, w której warstwa rosnąca metodą ciągłą jest buforem, na którym rozpoczynany jest wzrost pulsacyjny [175]. Najbardziej spektakularną poprawę właściwości tak otrzymanej próbki, względem jej części składowych, obserwuje się właśnie w dyfrakcji rentgenowskiej. Widać tam znaczący wzrost intensywności wkładu od  $sp^2$ -BN względem identycznej warstwy FME, ale rosnącej bezpośrednio na szafirze oraz przekroczenie bariery kątowej i osiągnięcie wartości bardzo bliskiej literaturowej. Stała sieci wyznaczona dla  $sp^2$ -BN w próbce **D**<sub>1</sub> wynosi 3.36 Å, podczas gdy dla próbek typu **F** osiąga ona wartość 3.34 Å. Widać również gwałtowny spadek wkładu od t-BN, szczególnie próbek wyhodowanych

na piętnasto- i trzydziestominutowym buforze. Patrząc na rysunek 4.43 można oszacować, że najbardziej optymalny czas wzrostu bufora CFG przypada między 15 a 30 minutami. Krótsze czasy sprawiają, że próbka FME na wierzchu nie jest jeszcze wystarczająco odseparowana od szafiru i nadal na początku wzrostu musi się porządkować, natomiast czasy dłuższe niż 30 minut sprawiają, że na buforze zaczynają się pojawiać trójwymiarowe obiekty, które propagują się przez całą grubość próbki dwuetapowej, wpływając nie tylko na jej morfologię, ale również na jakość krystalograficzną (większy wkład od turbostratycznego BN niż dla próbek  $F^{15}$  i  $F^{30}$ ).



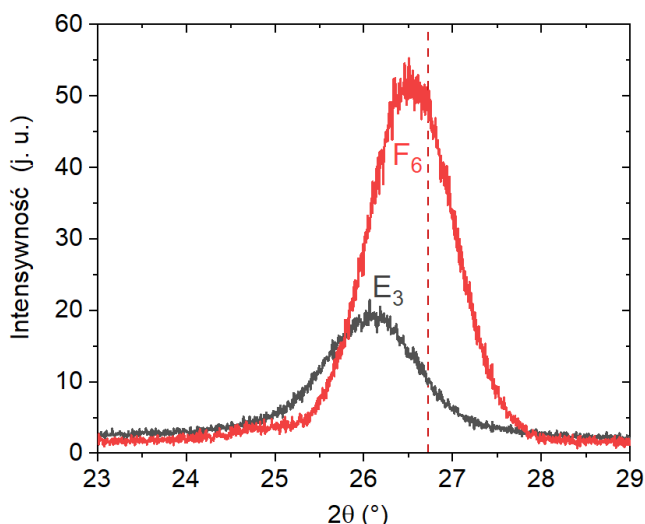
Rysunek 4.43 Skan  $2\theta/\omega$  próbek typu F wyhodowanych z różnymi czasami wzrostu bufora CFG. Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

Wpływ bufora jest bardzo powtarzalny. Również dla próbek typu E, hodowanych metodą FME+, dodanie cienkiego, zaledwie 10-minutowego bufora znacząco poprawia strukturę

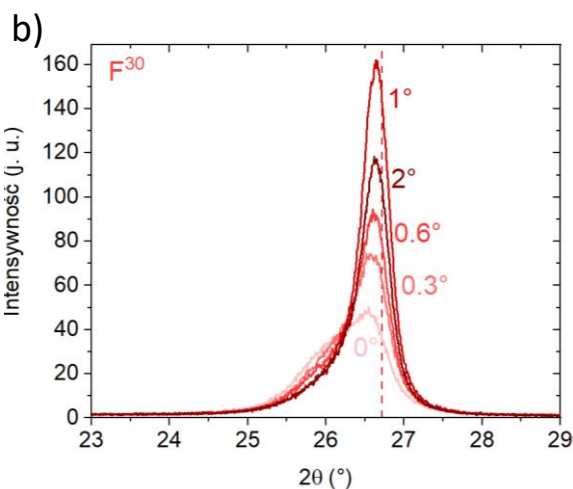
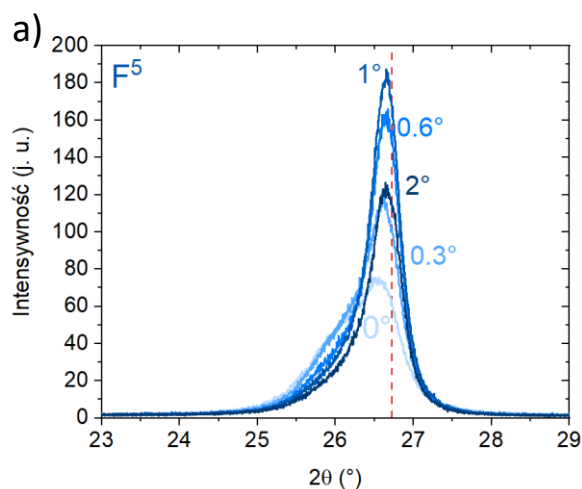
krystalograficzną próbki rosnącej na nim (Rys. 4.44). Uzyskana dla tej próbki stała sieci odpowiada lepiej ułożonemu  $sp^2$ -BN, przy grubości osiągającej zaledwie kilka do kilkunastu nanometrów.

W poprzednim podrozdziale rozważano także wpływ dezorientacji podłoża na morfologię powierzchni. W toku prowadzonych badań rentge-

nowskich okazało się, że stopień dezorientacji podłoża szafirowego ma również znaczący wpływ na jakość krystalograficzną powstającego na nim azotku boru. Wykonano kilka serii próbek i za każdym razem najsilniejszy sygnał rentgenowski, z największym wkładem od materiału dobrze uporządkowanego, charakteryzował próbkę wyhodowaną na szafirze o dezorientacji  $1^\circ$  (Rys. 4.45). Najgorzej uporządkowany materiał powstawał natomiast na podłożu o dezorientacji  $0^\circ$ .



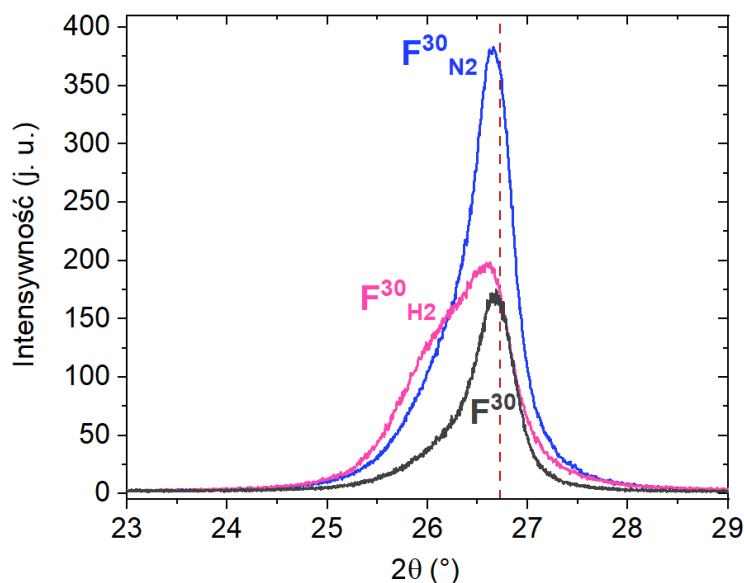
Rysunek 4.44 Skan  $2\theta/\omega$  próbki typu  $E_3$  i takiej samej warstwy, ale wyhodowanej na 10 minutowym buforze CFG ( $F_6$ ). Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].



Rysunek 4.45 Skany  $2\theta/\omega$  próbek typu  $F$ , wyhodowanych na podłożach szafirowych o różnej dezorientacji. Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

Jak już pokazano, zastosowanie dodatkowego wygrzewania po wzroście powoduje zmniejszenie koncentracji trójwymiarowych ziaren oraz zwiększenie powierzchni oczek pomiędzy zmarszczkami. Idzie to w parze z poprawą jakości krystalograficznej azotku boru (Rys. 4.46). W takim wypadku, większa część materiału ułożona jest równoległe do powierzchni szafiru i dlatego również w widmie XRD widoczne jest znaczące zwiększenie intensywności sygnału od BN.





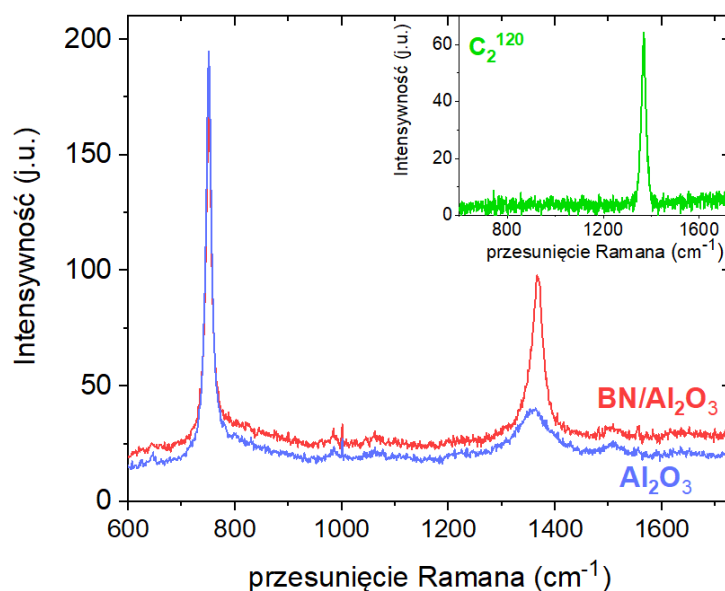
Rysunek 4.46 Skan  $2\theta/\omega$  próbek wyhodowanych w procesie  $F^{30}$  z zastosowaniem różnych procedur po wzroście – godzinny wygrzewaniem w azocie, pół godzinny w wodorze oraz bez wygrzewania. Przerywana linia wskazuje wartość literaturową dla refleksu 0002 h-BN/0003 r-BN [58].

Równocześnie należy wspomnieć, że dla próbek wyhodowanych wcześniej i studzonych standardową procedurą, podobne wygrzewania – nawet w bardzo wysokich temperaturach – nie są już w stanie zmienić morfologii powierzchni oraz jakości strukturalnej powstałego materiału. Doprowadzenie próbki po wzroście do temperatury pokojowej na stałe stabilizuje jej właściwości strukturalne i morfologię. Ponowne grzanie jest w stanie wpłynąć jedynie na właściwości optyczne powstałego materiału. Wygrzewaniu bezpośrednio po procesie towarzyszy usuwanie wodoru, który prawdopodobnie stabilizuje pewne defekty z nim związane, a jego usunięcie od razu w wysokiej temperaturze, poprawia jakość warstw BN.

#### 4.3.3 Efekt Ramana

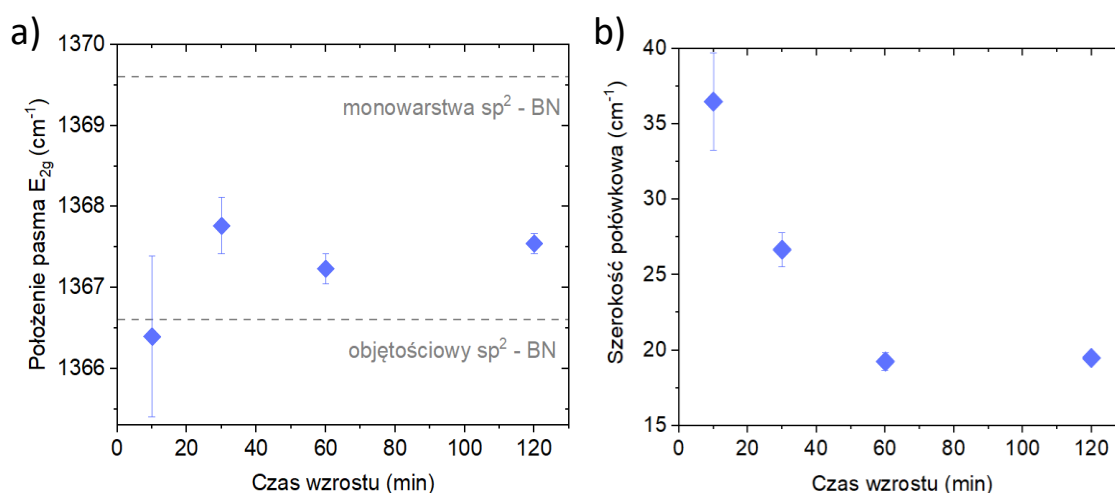
Podobnie jak dla próbek polikrystalicznych, badanie efektu Ramana w próbkach epitaksjalnych jest jedną z podstawowych metod ich charakteryzacji. Większość cienkich próbek pozbawiona jest dodatkowego tła luminescencyjnego, co ułatwia analizę i interpretację wyników. Problem ten pojawia się głównie dla próbek typu **D**, ale zazwyczaj dopasowanie funkcji Lorentza z liniowym tłem (jak na Rys. 4.17) pozwala odczytać wartości szerokości półwkowej, położenia pasma oraz intensywności. Dla bardzo cienkich próbek konieczne jest przeprowadzanie procedury odejmowania tła. Słaby sygnał od azotku boru pojawia się w bardzo zbliżonej pozycji do niewielkiego sygnału od podłoża szafirowego (Rys. 4.47). Nałożenie się tych dwóch pasm może powodować pozorne poszerzenie linii BN oraz jej przesunięcie w stronę niższych wartości.

Wspomniana procedura polega na znalezieniu takiego współczynnika odejmowania, żeby najmniejszy sygnał od podłoża (ok.  $750\text{ cm}^{-1}$ ) podczas odejmowania całkowicie zniknął. Po zastosowaniu odpowiednich dopasowań dla konkretnych warstw, przeanalizowano szerokości połówkowe oraz położenia pasma  $E_{2g}$  dla epitaksjalnych próbek azotku boru względem różnych parametrów wzrostu. Na podstawie tych wartości określono jakość próbek oraz stwierdzono, w jakich warunkach powstaje materiał najlepszej jakości.



Rysunek 4.47 Widmo ramanowskie cienkiej próbki typu C wraz z widmem od szafiru. W prawym górnym rogu widmo od samej warstwy BN po odjęciu tła.

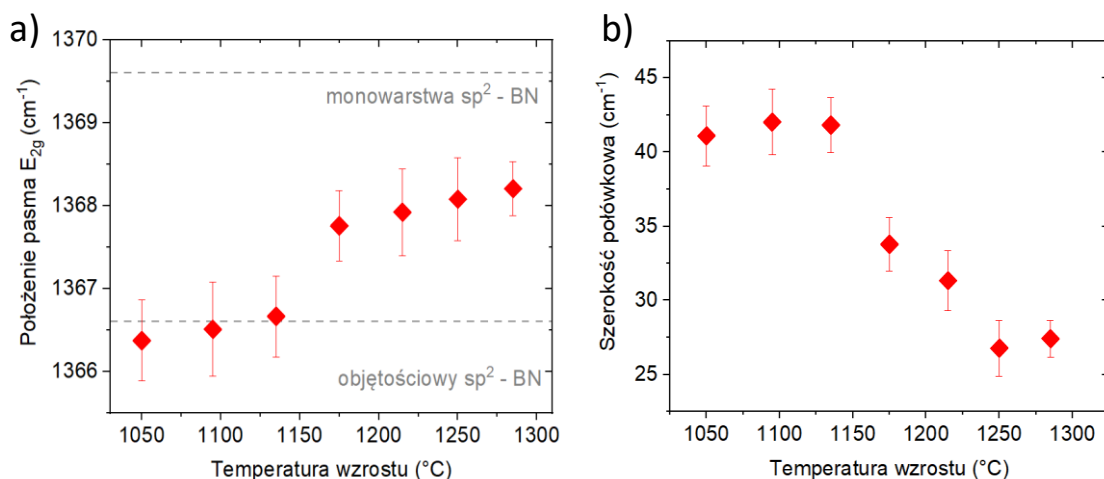
Dla cienkich próbek typu C nie widać zależności pomiędzy położeniami pasm dla próbek hodowanych przez różny czas (Rys. 4.48 a). Na położenie wpływ mają przede wszystkim naprężenia pojawiające się na skutek oddziaływania tak cienkiej warstwy z podłożem. Widać za to wyraźny trend dla szerokości połówkowej (Rys. 4.48 b). Tutaj największej ilości defektów



Rysunek 4.48 Parametry dopasowania funkcji Lorentza do pasma  $E_{2g}$  azotku boru  $C_2$ , hodowanego z różnymi czasami wzrostu. Wartości uśrednione dla 12 punktów pomiarowych.

i najbardziej niejednorodnej warstwy można się spodziewać dla próbki rosnącej najkrócej, a co za tym idzie – dla najcieńszej. Po 30 minutach wzrostu, warstwa zaczyna być już na tyle odseparowana od podłoża, że wstępne porządkowanie pozwoliło uzyskać na wierzchu warstwę lepszej jakości. Od około 60 minut można uznać, że szerokość połówkowa stabilizuje się na pewnej wartości. Należy jednak pamiętać, że powyżej tego czasu, na powierzchni pojawia się coraz więcej trójwymiarowych płatków (Rys. 4.26), a to będzie wpływać na szerokość linii  $E_{2g}$ .

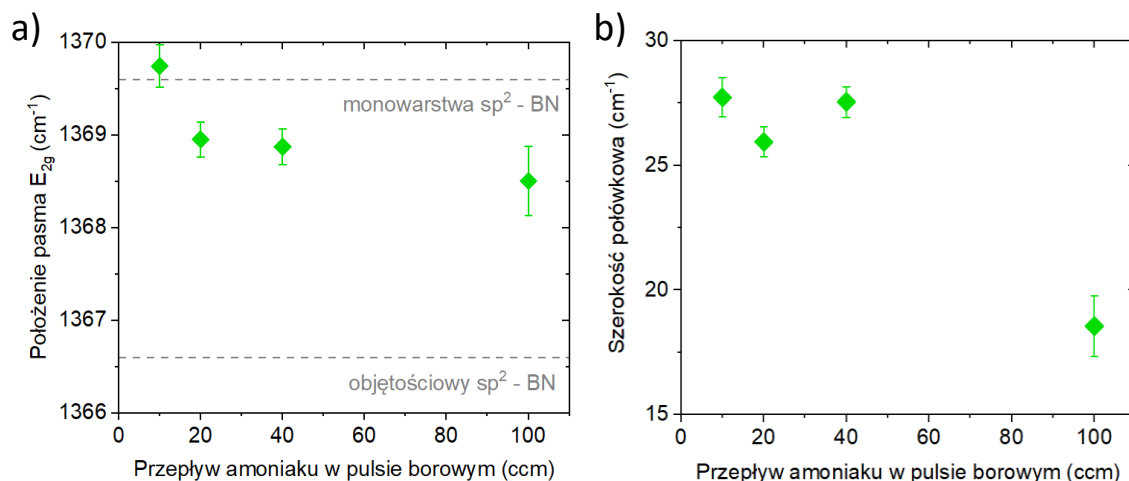
Ze względu na luminescencję defektową, zarówno pomiary jak i dopasowanie funkcji Lorentza do próbek typu **D** wymagało zastosowania procedury dopasowania z liniowym tłem. Dla zestawu próbek wyhodowanych w takim samym procesie w modzie FME można zauważyć wpływ temperatury na położenie pasma  $E_{2g}$  (Rys. 4.49 a). Im wyższa jest temperatura wzrostu, tym wyższa wartość położenia maksimum. Dla niższych temperatur wartości te są zbliżone do wartości dla  $sp^2$ -BN objętościowego. Może to wynikać z faktu, że na powierzchni pojawia się dużo obiektów trójwymiarowych, które nie są poddane oddziaływaniom z szafirem, dlatego ten materiał może się zachowywać bardziej jak zrelaksowana warstwa. Dla wyższych temperatur, na powierzchni pojawiają się coraz wyraźniejsze zmarszczki, więc naprężenia w powstałym materiale zaczynają mieć coraz większe znaczenie. Wykres zależności szerokości połówkowej od temperatury wzrostu (Rys. 4.49 b) jednoznacznie wskazuje, że w wyższych temperaturach powstaje azotek boru lepszej jakości, posiadający mniejszą liczbę defektów mogących rozpraszать fonony. Wynik ten jest całkowicie zgodny z pomiarami rentgenowskimi.



Rysunek 4.49 Parametry dopasowania funkcji Lorentza do pasma  $E_{2g}$  azotku boru typu **D**, hodowanego w różnych temperaturach. Wartości uśrednione dla 12 punktów pomiarowych.

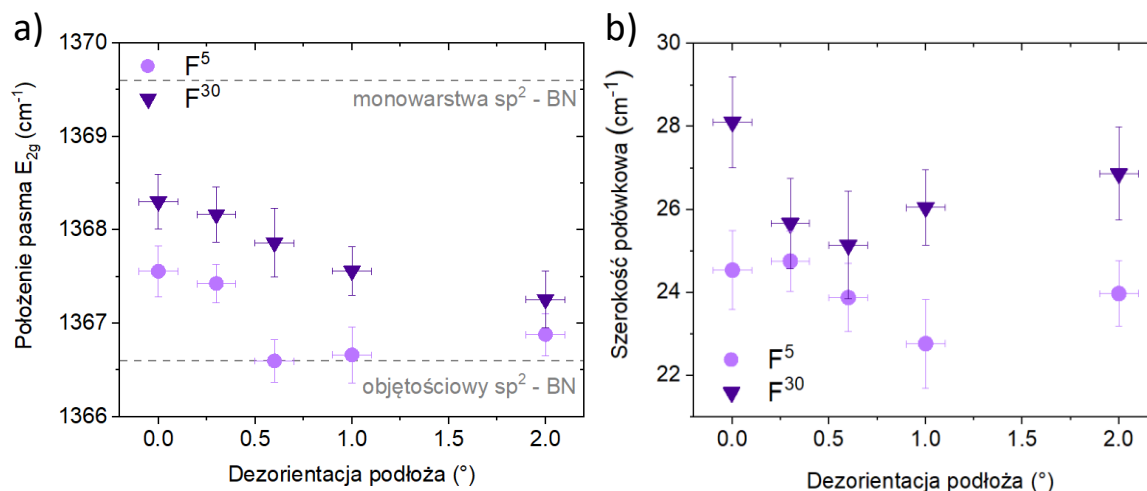
Zmodyfikowana metoda FME, jak wcześniej wspomniano, poprzez „dostrzykiwanie” niewielkiej ilości amoniaku w pulsie borowym, powoduje spowolnienie wzrostu i lepsze uporządkowanie warstwy. Im większy jest ten dodatkowy przepływ amoniaku, tym cieńsza warstwa powstaje w takim samym czasie wzrostu. Żadna z warstw typu **E** grubością nie przekracza 25 nm,

dlatego wartość położenia pasma  $E_{2g}$  dla żadnej z nich nie zbliżyła się do wartości dla objętościowego azotku boru (Rys. 4.50 a). Widać jednak pewną zależność, którą można wytłumaczyć przez naprężenia spowodowane oddziaływaniem warstw z podłożem. Szerokość połówkowa osiąga wartość najmniejszą dla warstwy wyhodowanej z największym przepływem  $NH_3$  w pulsie borowym. Jest to warstwa najcieńsza i zarazem o najgładszej powierzchni. Szerokości połówkowe dla pozostałych warstw utrzymują się mniej więcej na tym samym poziomie i są porównywalne z wartością szerokości połówkowej dla próbki typu **C** rosnącej przez 30 minut (Rys. 4.50 b).



Rysunek 4.50 Parametry dopasowania funkcji Lorentza do pasma  $E_{2g}$  azotku boru typu E, hodowanego z różnymi wartościami dodatkowego przepływu amoniaku w pulsie borowym. Wartości uśrednione dla 12 punktów pomiarowych.

Dla próbek typu **F** zbadano wpływ dezorientacji podłoża na parametry pasma  $E_{2g}$  w widmie ramanowskim. Szerokość połówkowa przyjmuje najmniejszą wartość dla próbek wyhodowanych na podłożach o dezorientacji  $0.6^\circ$  i  $1^\circ$  (Rys. 4.51 b). Również wartości położenia linii dla tych dwóch podłoży są dość bliskie wartościom dla kryształu objętościowego, szczególnie



Rysunek 4.51 Parametry dopasowania funkcji Lorentza do pasma  $E_{2g}$  azotku boru typu F, hodowanego na podłożach o różnej dezorientacji względem osi c szafiru. Wartości uśrednione dla 400 punktów pomiarowych.

w przypadku  $F^5$  (Rys. 4.51 a). Wyniki te są zgodne z pomiarami rentgenowskimi oraz obrazami powierzchni (SEM) i potwierdzają wniosek, że azotek boru najlepszej jakości powstaje na podłożach o dezorientacji  $0.6^\circ - 1^\circ$ .

Wyniki dopasowań do widm ramanowskich różnych innych próbek epitaksjalnych zestawiono w tabeli 4.10. Najważniejsze wnioski płynące z otrzymanych wartości są takie, że aby powstał azotek boru najlepszej jakości, z najmniejszą liczbą centrów rozpraszających fonon, należy stabilizować warunki przed wzrostem w wodorze oraz dodatkowo wygrzewać wyhodowaną próbkę w azocie bezpośrednio po wzroście.

Tabela 4.10 Porównanie położenia i szerokości połowkowych pasma  $E_{2g}$  BN dla próbek wyhodowanych w różnych warunkach.

Nazwa próbki	$x_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Próbka do porównania	$x_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Różnice między porównywanymi próbkami
$C_3$	1367.88	14.46	$C_2$ (120 min)	1367.54	19.49	przepływ TEB
$C_4$	1367.87	26.07	$C_2$ (60 min)	1367.23	19.25	ciśnienie
$C_5$	1367.76	25.86				
$D_2$	1366.44	25.34	$D_1$	1368.20	27.42	sekwencja pulsów
$D_3$	1367.06	31.98				
$F_6$	1367.99	28.17	$E_3$	1368.95	25.94	obecność bufora
$F^{15'}$	1368.14	29.23	$F^{15}$	1367.65	26.83	gaz podczas stabilizacji warunków
$F^{30}_{N_2}$	1367.24	24.78	$F^{30}$ ( $0.3^\circ$ )	1368.17	25.67	wygrzewania po procesie
$F^{30}_{H_2}$	1367.46	26.48				
$F_3$	1367.91	27.49	Próbki 3-etapowe do porównania między sobą			czasy trwania poszczególnych etapów wzrostu (CFG, FME+ i FME)
$F_4$	1368.12	26.53				
$F_5$	1368.10	24.80				

Pomiary ramanowskie oraz analiza otrzymanych widm dostarczają kolejnych informacji na temat wpływu parametrów wzrostu na właściwości warstw BN. Dzięki temu można przewidywać jak zmiana warunków wpłynie na jakość materiału. Udało się zaobserwować wpływ temperatury wzrostu, dezorientacji podłoża, czasu wzrostu, dodatkowego przepływu amoniaku w pulsie borowym oraz procedur stosowanych przed i po wzroście (stabilizacja warunków, wygrzewanie po wzroście) na jakość strukturalną i optyczną. Udało się również wstępnie

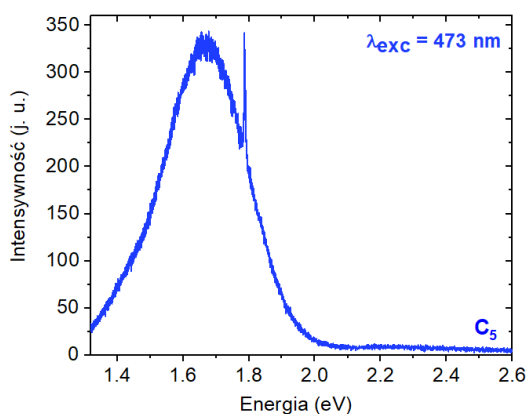
zoptymalizować warunki wzrostu poszczególnych warstw próbek typu **F**, dobierając odpowiednie czasy trwania poszczególnych etapów.

#### 4.3.4 Fotoluminescencja wewnętrzprzerwowa

Próbki epitaksjalne, w zależności od zastosowanego modu wzrostu, mogą wykazywać niewielką luminescencję (próbki typu **E**), bardzo intensywną i złożoną (próbki typu **D** i **F**) lub nie wykazywać jej wcale (próbki typu **C**). Wszystkie widma składają się zazwyczaj z szerokiego pasma pochodzącego od zdefektowanego podłoża około 1.65 eV (Rys. 4.23) oraz czterech pasm defektowych, obserwowanych również dla próbek polikrystalicznych – dwa z powtórzeniami fononowymi i linią zerofononową w 1.57 eV oraz 2.6 eV a także dwa szerokie, pojedyncze ok. 1.9 eV i 2.24 eV.

Cienkie próbki, wyhodowane metodą **CFG** w warunkach przesylenia azotem, posiadają nie tylko wyjątkowo dobre właściwości strukturalne, ale również optyczne. Pomiar luminescencji dla takich próbek wykazują jedynie pasmo pochodzące od podłoża, które w zależności od wybranych parametrów wzrostu oraz czasu trwania, może się różnić intensywnością (Rys. 4.52).

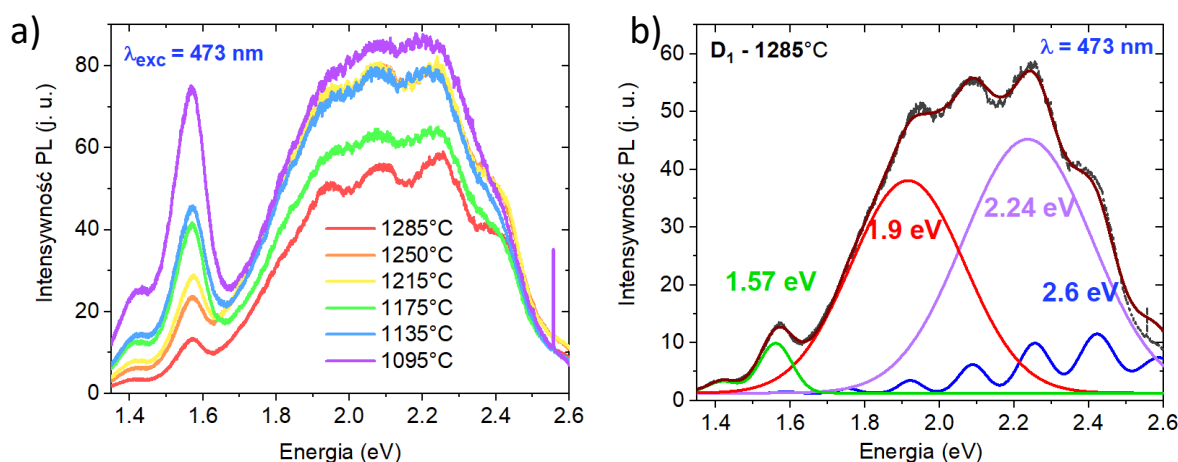
Luminescencja próbek typu **D** jest już bardziej złożona i zmienia się w zależności od temperatury wzrostu, grubości próbki, ciśnienia, długości trwania pulsów. Seria próbek FME wyhodowana w takich samych parametrach procesowych (**D<sub>1</sub>**), dla temperatur od 1095 °C do 1285 °C, przedstawia taki sam zestaw pasm, ale różniący się intensywnościami poszczególnych wkładów. Żeby analiza widm PL była łatwiejsza, delaminowano wyhodowane warstwy BN na podłoża Si/SiO<sub>2</sub>, pozbywając się w ten sposób wkładu od podłoża szafirowego (Rys. 4.53 a). Przed dokonaniem dokładniejszej analizy, na rysunku 4.53 a) można zaobserwować dwie rzeczy: po pierwsze, intensywność lewej strony widma, obejmującej pasmo 1.57 eV z powtórzeniem fononowym koreluje się z temperaturą wzrostu – im ta jest wyższa, tym mniejsza intensywność luminescencji 1.57 eV. Druga obserwacja związana jest z prawą stroną widma. Ta część składa się aż z trzech charakterystycznych pasm, więc zależności tutaj są bardziej skomplikowane i



Rysunek 4.52 Widmo PL próbki **C<sub>5</sub>** pobudzone promieniowaniem laserowym o długości fali 473 nm. Szerokie pasmo 1.67 eV pochodzi od szafiru poddanego procesowi wzrostu, a wąskie linie około 1.79 eV pochodzą od wzbudzeń Cr<sup>3+</sup> w szafirze.

trudniejsze do rozwikłania, ale wyraźnie widać zawężanie się linii 2.6 eV oraz jej powtórzeń fononowych wraz z rosnącą temperaturą.

Dokładniejsza analiza widm była możliwa dzięki zastosowaniu dopasowania wielokrotnej funkcji Gaussa, uwzględniającej dodatkowo model Huang'a – Rhys (Rys. 4.53 b). Na tej podstawie wykreślono zależność intensywności poszczególnych wkładów widma od temperatury wzrostu (Rys. 4.54). Wykres dla pasma 1.57 eV (Rys. 4.54 a) potwierdza wcześniejsze obserwacje – intensywność luminescencji jest tym mniejsza, im wyższa była temperatura wzrostu. Zmiana in-



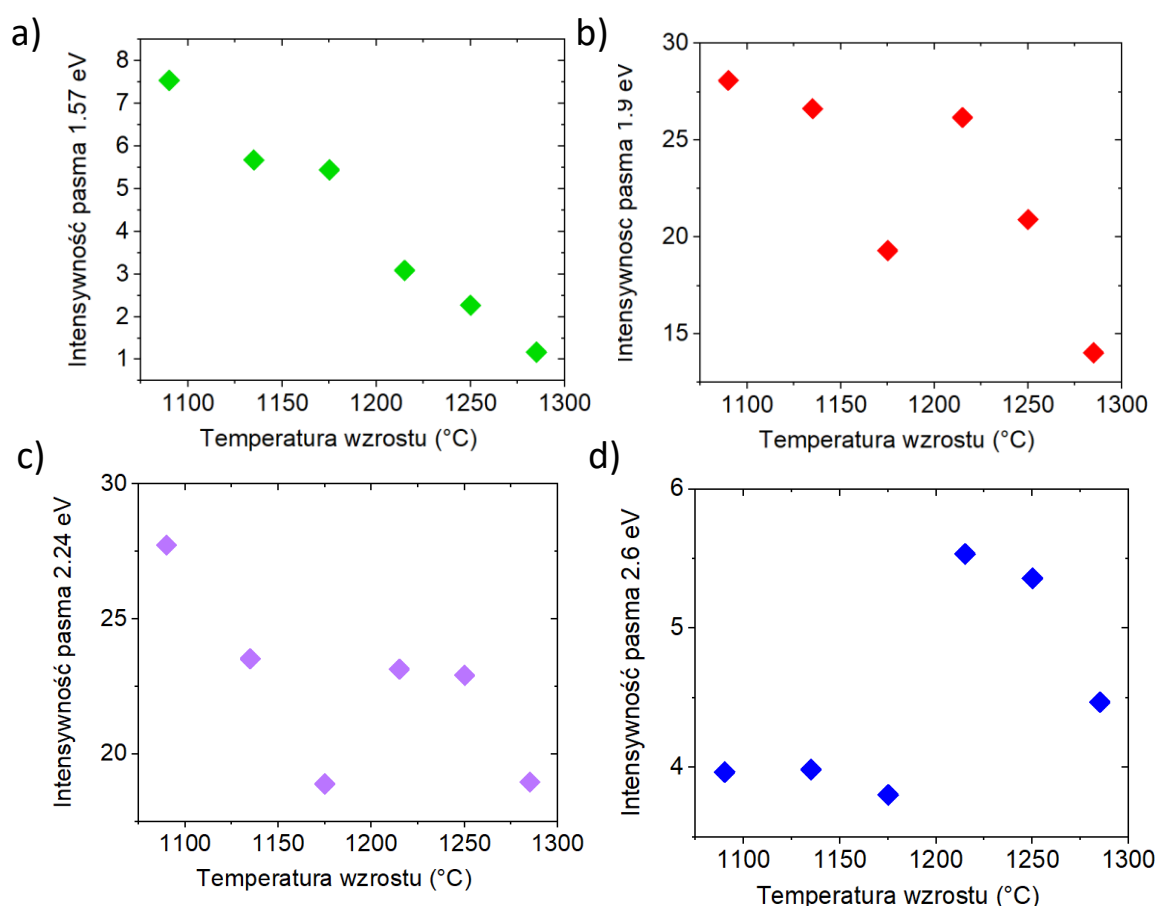
Rysunek 4.53 a) Widma PL dla próbek wyhodowanych na podstawie procesu  $D_1$  w różnych temperaturach, delaminowanych na podłoża Si/SiO<sub>2</sub>. Widmo znormalizowane względem grubości i czasu pomiaru. b) Widmo dla próbki wyhodowanej w najwyższej temperaturze z dopasowaniem.

tensywności w zakresie niecałych 200°C jest stosunkowo duża, świadczy to o tym, że defekt odpowiedzialny za tę luminescencję w niższych temperaturach występuje dość powszechnie. Koncentracja tego rodzaju defektu w jednostce objętości zmniejsza się dla wyższych temperatur. W niższych temperaturach amoniak rozkłada się mniej efektywnie i być może dlatego więcej jest luk azotowych, w które może wbudować się bor, tworząc sugerowany wcześniej dla tego pasma defekt –  $B_N$ .

Podobna zależność obserwowana jest dla pasm 1.9 eV i 2.24 eV (Rys. 4.54 b i c). Dla wyższych temperatur intensywność luminescencji spada. Nie jest to natomiast spadek monotoniczny, jak w przypadku pasma 1.57 eV. Widać tu wyraźną granicę przebiegającą ok. 1200°C, dzielącą próbki na dwie grupy. Trzy wyhodowane w najniższych temperaturach, charakteryzują się również bardzo słabym sygnałem rentgenowskim (Rys. 4.41), sugerującym, że cały materiał tych próbek składa się głównie z amorficznego azotku boru, z niewielką domieszką t-BN, przy czym im stała sieci bardziej zbliżona jest do wartości literaturowej, tym mniejsza intensywność pasm 1.9 eV oraz 2.24 eV. Powyżej 1200°C są również 3 próbki, dla których niemal cały materiał składa się z t-BN, r-BN i h-BN z ewentualną niewielką domieszką materiału amorficznego. W tym

wypadku mamy niewielki skok intensywności PL względem poprzedniej grupy próbek, ale trend spadającej intensywności dla rosnących temperatur nadal jest zachowany. Defekty odpowiedzialne za obecność w widmie pasm 1.9 eV oraz 2.24 eV są więc związane z jakością strukturalną materiału i wydaje się, że pochodzą od lepiej uporządkowanej części (t-BN, h-BN, r-BN).

Zależność intensywności pasma 2.6 eV od temperatury (Rys. 4.54 d) również dzieli próbki na dwie grupy. Azotek boru wyhodowany w temperaturze poniżej 1200°C wykazuje mniej więcej stałą wartość intensywności pasma 2.6 eV z powtórzeniami fononowymi. Dopiero po przekroczeniu tej bariery temperaturowej intensywność tego rodzaju luminescencji wzrasta, a szerokości linii się zawężają. To może świadczyć o związku tego pasma z azotkiem boru najlepszej jakości (h-BN, r-BN).



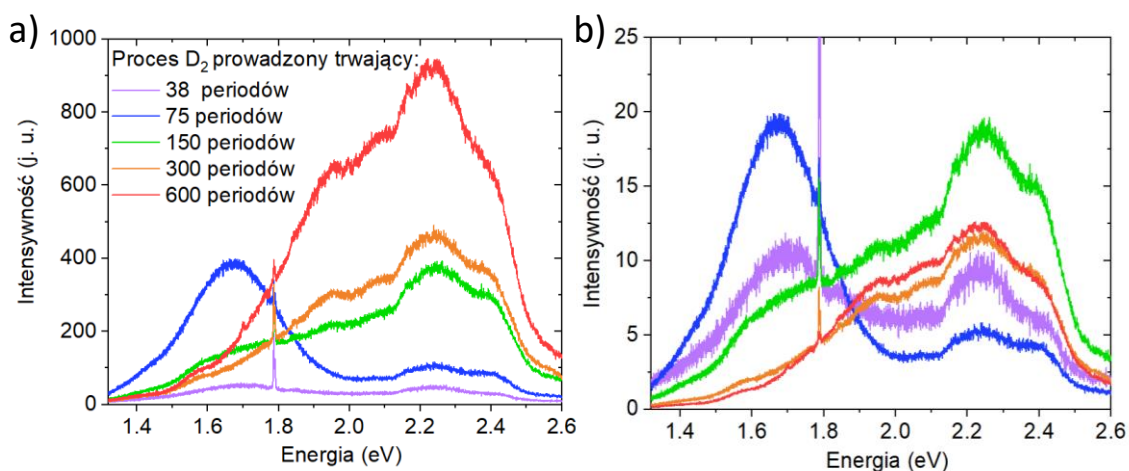
Rysunek 4.54 Wykresy przedstawiające intensywność poszczególnych pasm luminescencyjnych odpowiadających różnym defektom, dla próbek typu  $D_1$  wyhodowanych w różnych temperaturach.

Wyciągnięcie dokładniejszych wniosków wymagałoby przeprowadzenia bardziej kompleksowych badań przy zastosowaniu większej energii pobudzenia, obejmujących robienie map i uśrednianie widm. Analizę ułatwiłoby również zastosowanie siatki dyfrakcyjnej optymalizowanej na odpowiednią długość fali (około 500 nm) i z mniejszą liczbą rys, żeby w jednym oknie zmierzyć jak największą część widma. Ze względu na stopień skomplikowania i czasochłonność



analizę, niewspółmierne z otrzymywanymi rezultatami, dalsze wyniki fotoluminescencyjne zostaną omówione jakościowo.

Kolejna przeanalizowana seria próbek typu **D** została wyhodowana zgodnie z parametrami wzrostu procesu **D<sub>2</sub>**, ale z różną liczbą periodów. Rysunek 4.55 pokazuje, że intensywność luminescencji niektórych pasm nie skaluje się z grubością próbki. Widma zostały zmierzone dla próbek na podłożu szafirowym, na którym powstały w reaktorze MOVPE, dlatego wszystkie charakteryzują się obecnością pasma 1.65 eV, pochodzącego od zdefektowanego podłoża. Intensywność tego pasma jest największa dla próbki hodowanej przez 75 periodów z tego względu, że jest ona na tyle cienka, że duża część sygnału luminescencyjnego pochodzi właśnie z podłoża. Dla grubszych próbek pasmo to jest również widoczne, ale jako tło dla bardziej intensywnych pasm defektowych samego azotku boru, który jest dla tych próbek grubszy i w większym stopniu oddziałuje z promieniowaniem lasera pobudzającego. Dla próbki cienkiej również widać pasmo 1.65 eV, ale sam wzrost trwał na tyle krótko (38 periodów w tym wypadku to niecałe 10 minut), że powierzchnia szafiru nie zdążyła ulec zbyt dużej degradacji powodującej tego typu luminescencję. Interesujące jest to, że dla próbek hodowanych najkrócej (38 i 75 periodów) pasmo 1.9 eV obecne dla całej, poprzedniej serii próbek tutaj się nie pojawia. Oznacza to, że w początkowej fazie wzrostu, kiedy zakładamy tworzenie się głównie materiału amorficznego i niewielkiej ilości wstępnie ułożonego, turbostratycznego azotku boru, defekt odpowiedzialny za luminescencję 1.9 eV w ogóle się nie tworzy. Musi więc on być związany ze stosunkowo do-

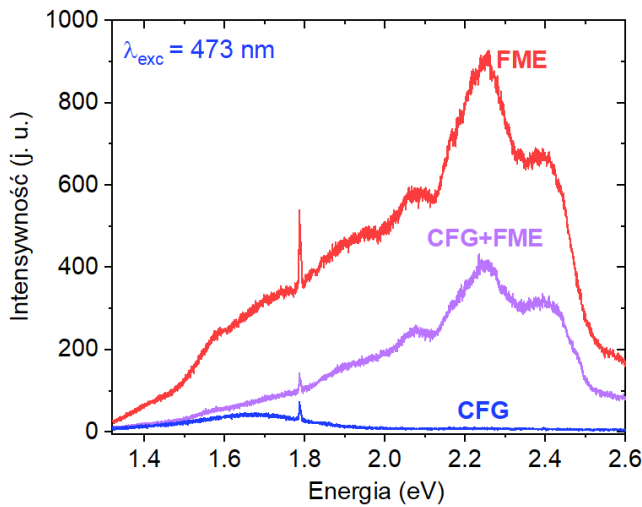


Rysunek 4.55 Widma luminescencji próbek wyhodowanych z różną liczbą periodów, na podstawie procesu **D<sub>2</sub>** a) przed i b) po normalizacji względem grubości próbki. Wąskie linie około 1.79 eV pochodzą od wzbudzeń  $Cr^{3+}$  w szafirze.

brze ułożonymi płaszczyznami BN, a taka struktura dla próbek typu **D**, pojawia się dopiero po jakimś czasie, kiedy chaotyczna nukleacja na szafirze dobiegnie już końca. Dla wszystkich próbek z tej serii widoczna jest natomiast linia zerofononowa 2.6 eV z powtórzeniami fononowymi na tle szerokiego pasma 2.24 eV. Normalizacja widm względem grubości (Rys. 4.55 b) pokazuje,

że ta część widma nie zmienia się również dla grubszych próbek. Od 150 periodów, obok pasma 1.9 eV pojawia się 1.57 eV z powtórzeniem fononowym.

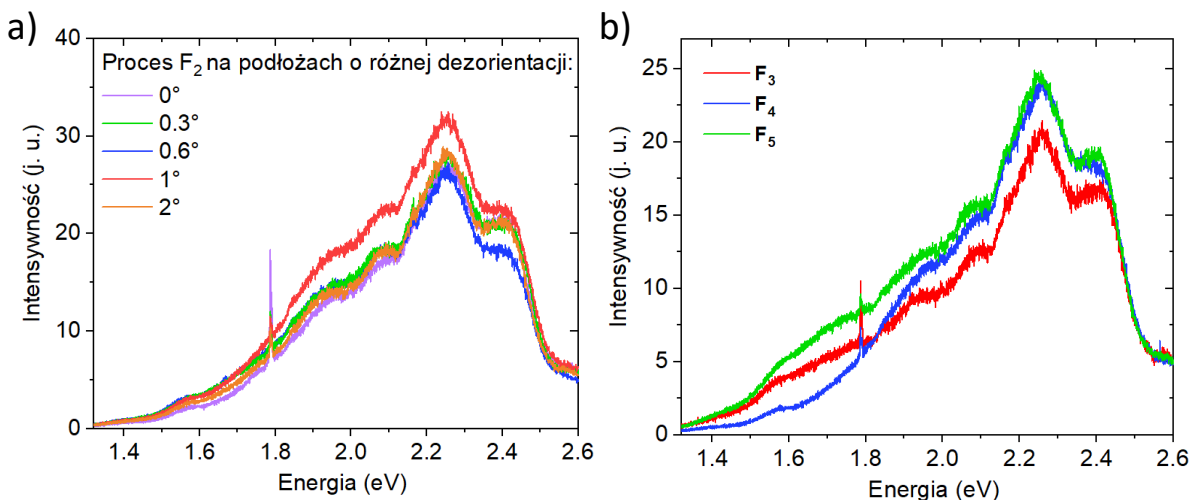
Zastosowanie dwuetapowego wzrostu nie eliminuje luminescencji wewnątrzprzerwowej,



Rysunek 4.56 Widma PL zmierzone dla warstwy typu C (CFG), D (FME) oraz próbki powstałej z ich połączenia – F (CGM).

ale na tyle dobrze poprawia jakość krystalograficzną i redukuje koncentrację defektów, że intensywność PL znacząco spada (Rys. 4.56). To świadczy o tym, że większość defektów odpowiedzialnych za luminescencję w próbkach typu D jest generowana już od samego początku wzrostu i propaguje się przez całą grubość warstwy. Kształt widma dla próbki dwuetapowej się nie zmienia, a więc rodzaj defektów pojawiających się w tym materiale jest dokładnie taki sam, natomiast ich koncentracja jest około dwukrotnie mniejsza.

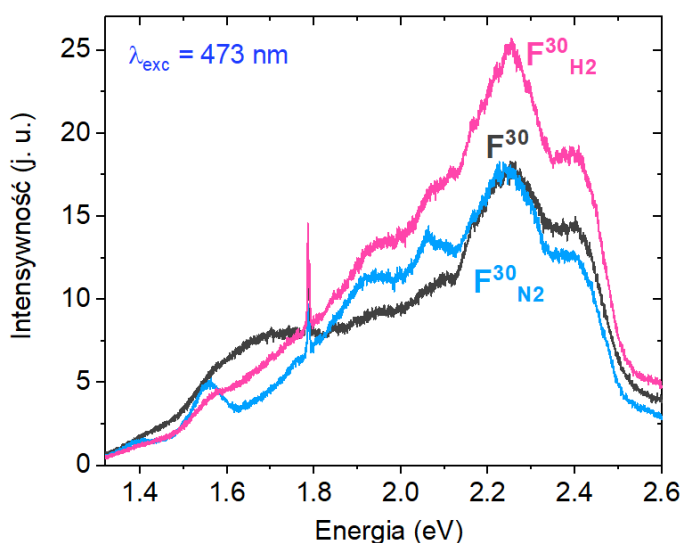
Widma próbek wyhodowanych według tej samej procedury na podłożach o różnych kątach dezorientacji nie różnią się między sobą (Rys. 4.57 a). Kształt i intensywność jest taka sama dla wszystkich podłoży. Również pierwsze próby wzrostów 3-etapowych nie wykazały żadnych parametrów, które sprawiałyby, że koncentracja defektów gwałtownie się zmniejsza lub wkład poszczególnych bytów się zmienia (Rys. 4.57 b). Porównując widma próbek dwu i trzyetapowych można zauważyć jedynie, że próbki trzyetapowe wykazują nieco mniejszą, całkowitą



Rysunek 4.57 Widma PL zmierzone dla próbek a) dwuetapowych wyhodowanych na podłożach szafirowych o różnej dezorientacji oraz b) trzyetapowych. Widma znormalizowane względem grubości i czasu pomiaru.

intensywność luminescencji. To dowodzi, że wprowadzenie dodatkowej warstwy typu FME+ pomiędzy bufor CFG a docelową warstwę FME pozwala na łagodne przejście od wzrostu ciągłego i jednoczesną redukcję niewielkiej ilości defektów punktowych charakterystycznych dla wszystkich próbek omawianych w tym podrozdziale.

Zaskakujący okazał się wpływ wygrzewania po procesie na luminescencję (Rys. 4.58). Widmo PL próbki wyhodowanej w dokładnie taki sam sposób, ale po wzroście wygrzewanej w wodorze różni się intensywnością prawej strony widma – zbiorcza luminescencja pasm 2.6 eV, 1.9 eV i 2.24 eV jest większa. Dla próbki  $F^{30}_{N_2}$  ten sygnał utrzymuje się na podobnym poziomie do pochodzącego od próbki nie-wygrzewanej, natomiast sygnał od pasma 1.57 eV staje się dużo wyraźniejszy. Być może pasmo 1.57 eV jest skorelowane z jednym lub kilkoma pasmami wyżej energetycznymi i opiera się na tym samym bycie, który podczas wygrzewania w azocie przekształca się z jednego rodzaju defektu na inny, najprawdopodobniej wskutek usunięcia wodoru.



Rysunek 4.58 Widma PL próbek wyhodowanych w ten sam sposób, ale bezpośrednio po wzroście poddanych innym wygrzewaniom.

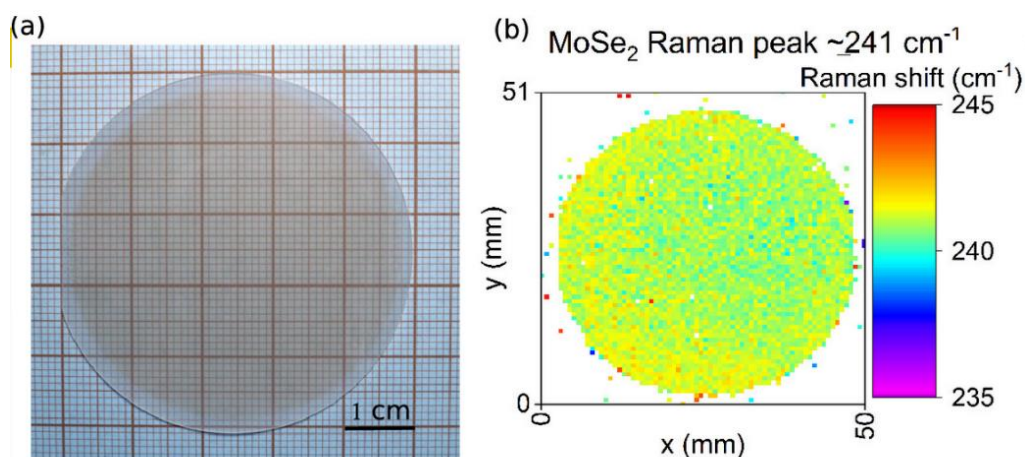
Natura defektów powstających w azotku boru nadal pozostaje jednym z najmniej zbadanych tematów, budzących wiele kontrowersji. Jak pokazano powyżej, metodyczne badanie luminescencji wewnętrzprzerwowej dla próbek wyhodowanych w różnych warunkach wzrostu oraz ich analiza przy zastosowaniu odpowiednich metod numerycznych pozwala jednak na rozwikłanie nawet bardziej skomplikowanych widm i ułatwia dalszą interpretację. Umożliwia to chociażby uzyskiwanie materiału o żądanych właściwościach optycznych, co jest bardzo ważne w momencie, kiedy potrzebny jest azotek boru do konkretnych zastosowań.

#### 4.3.5 Epitaksjalny BN jako podłoże do wzrostu innych materiałów 2D

Szczegółowe badania przeprowadzone dla epitaksjalnego azotku boru pozwoliły uzyskać kontrolę nad jego właściwościami optycznymi, strukturalnymi oraz gładkością powierzchni. Możliwe stało się dzięki temu nie tylko otrzymywanie interesującego materiału do badań,

ale również wykorzystywanie go do różnego rodzaju zastosowań. Jednym z przedsięwziętych zadań było znalezienie odpowiedniego azotku boru jako podłoża do wzrostu innych materiałów warstwowych.

Wybrano kilka próbek BN otrzymanych w całkowicie różnych warunkach wzrostu w celu wyhodowania na ich powierzchni metodą MBE monowarstwy  $\text{MoSe}_2$ , analogicznej do opisanej przez dr. hab. Wojciecha Pacuskiego ze współpracownikami, ale na eksfoliowanych płatkach BN wysokiej jakości [27]. Wyhodowano kilka testowych warstw  $\text{MoSe}_2$  na małych kawałkach warstw BN otrzymanych na szafirze w różnych warunkach. Podłożem, na którym udało się uzyskać najlepszej jakości monowarstwę  $\text{MoSe}_2$  okazała się być próbka  $\text{C}_2$  hodowana przez 30 minut. Dla grubszych warstw typu  $\text{F}$ , nawet o dużo lepszej jakości krystalograficznej, nie udało się powtórzyć tego sukcesu. Również na niskotemperaturowej próbce wyhodowanej metodą ciągłą nie powstało  $\text{MoSe}_2$  zadowalającej jakości. Proces  $\text{C}_2$  powtórzono, dzięki czemu możliwe było otrzymanie heterostruktury MOVPE BN/ MBE  $\text{MoSe}_2$  o dobrej jakości optycznej, w skali całego dwucalowego podłoża szafirowego (Rys.4.59).

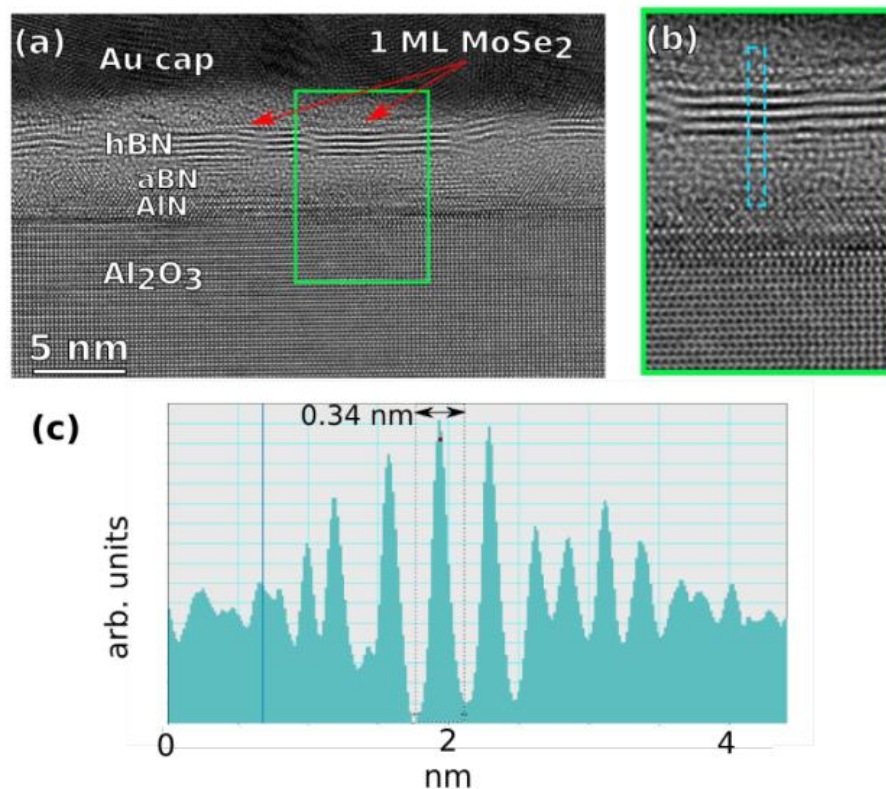


Rysunek 4.59 a) Zdjęcie epitaksjalnie otrzymanej heterostruktury  $\text{hBN}/\text{MoSe}_2$ , pokrywającej 2-calowe podłoże.  $\text{MoSe}_2$  widoczne jako ciemniejszy obszar. b) Mapa położenia pasma  $A_{1g}$  w  $\text{MoSe}_2$  otrzymana z pomiarów efektu Ramana w temperaturze pokojowej [98].

Potwierdzeniem współistnienia dwóch materiałów w próbce z rysunku 4.59 były pomiary transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Dzięki uzyskanemu zdjęciu przekroju próbki (Rys. 4.60), udało się zaobserwować nie tylko podłoże  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN i diselenek molibdenu ( $\text{MoSe}_2$ ), ale również przeanalizować strukturę samego azotku boru. Tak jak wywnioskowano z pomiarów optycznych i rentgenowskich, w procesie MOVPE, podczas wstępnej nitrydyzacji i początkowej fazy wzrostu, amoniak silnie oddziałuje z podłożowym szafirem. Tworzy się wtedy nieintencjonalna warstwa  $\text{AlN}/\text{AlO}_x\text{N}_{1-x}$ , która jest widoczna w obrazie TEM jako cienka warstwa przejściowa, zachowująca jeszcze orientację krystalograficzną szafiru, ale różniącą się już strukturą.

Następnie widoczna jest dość gruba warstwa (ok. 2-3 nm) materiału amorficznego lub bardzo słabo uporządkowanego, który cały czas dość silnie odczuwa oddziaływanie podłoża i który w czasie dalszego wzrostu dąży do porządkowania. Dopiero po osiągnięciu pewnego dystansu od szafiru, azotek boru zaczyna się porządkować i widoczne są poszczególne jego warstwy. Wyznaczone z Rys. 4.60 c) odległości międzypłaszczyznowe dla BN różnią się o ok. 0.01 nm od wartości literaturowej dla hBN, co jest całkowicie zgodne z wynikami XRD, sugerującymi głównie turbostratyczne ułożenie warstw względem siebie.

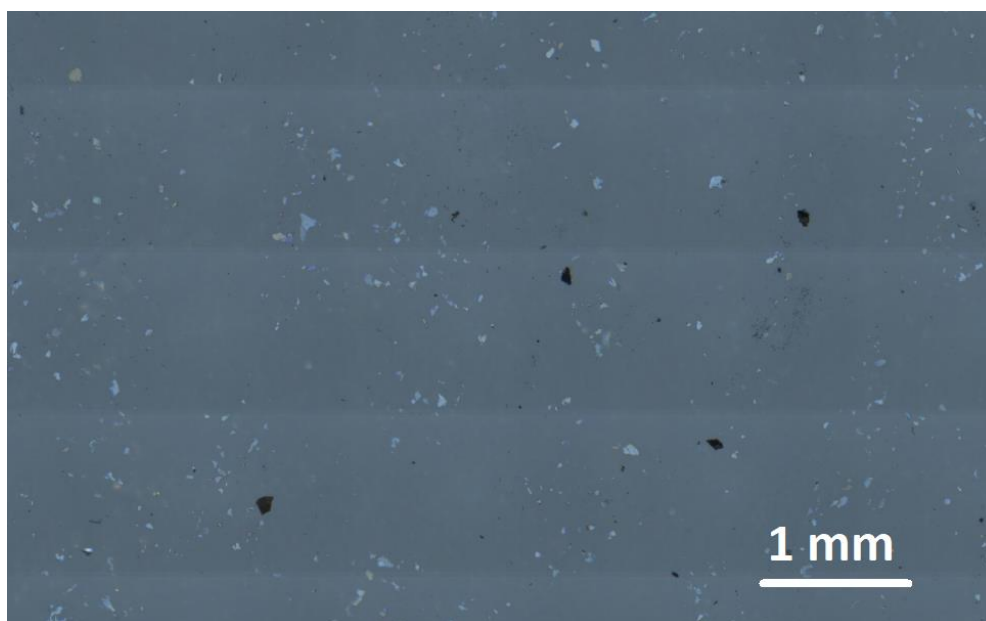
Pomiar fotoluminescencji i obserwacja wąskich linii ekscytonowych w widmie tak powstałej struktury były wyznacznikiem jakości otrzymanej monowarstwy. Szczegółowe wyniki opisano w pracy *Heteroepitaxial Growth of High Optical Quality, Wafer-Scale van der Waals Heterostructures* [98]. Umiejętność uzyskiwania azotku boru o konkretnych właściwościach i zrozumienie mechanizmów zachodzących podczas wzrostu ułatwia selekcjonowanie próbek do konkretnych zastosowań. Możliwości, które daje technologia MOVPE, to obok kontroli jakości strukturalnej, optycznej i gładkości powierzchni, możliwość uzyskiwania dużych powierzchni materiału, co znacząco przybliża wprowadzenie heterostruktur van der Waalsa do produkcji na skalę przemysłową.



Rysunek 4.60 a) Obraz TEM heterostruktury BN/MoSe<sub>2</sub>. Warstwa azotku boru ma grubość 1 nm, co zgadza się z pomiarami FTIR. Na podłożu szafirowym, widoczna jest warstwa AlN/AIO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, a na niej amorficzny BN (aBN), co jest typowe dla wzrostu BN metodą MOVPE. b) Przybliżony obraz struktury, z którego wybrano fragment (niebieski prostokąt) do wyznaczenia intensywności przedstawionych na wykresie c). Rysunek z „Supplementary Information” do pracy [98].

#### 4.4 Homoepitaksjalny BN

Pomysł wprowadzenia bufora wymuszającego wstępne uporządkowanie azotku boru, bez chaotycznej nukleacji na podłożu, poskutkowało zaproponowaniem łączonej metody wzrostu (CGM). Na tej podstawie stwierdzono, że zastosowanie klasycznej homoepitaksji, pozwoli uzyskać BN jeszcze lepszej jakości. W tym celu, na szafirowe podłoża 1x1 cm eksfoliowano płatki azotku boru z materiału objętościowego, dostępnego komercyjnie (HQ Graphene). Stopień pokrycia powierzchni szafiru przedstawiono na zdjęciu z mikroskopu optycznego (Rys. 4.61).



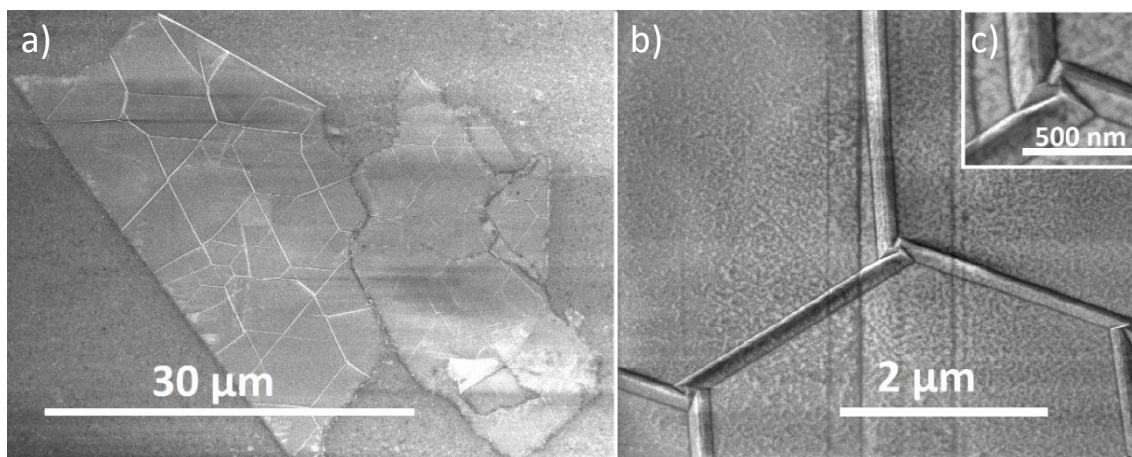
Rysunek 4.61 Zdjęcie powierzchni szafiru z eksfoliowanymi na nią płatkami objętościowego BN, wykonane za pomocą mikroskopu optycznego.

##### 4.4.1 Morfologia powierzchni – SEM i AFM

Na podłożach z eksfoliowanymi płatkami powtórzono proces wzrostu CFG – C<sub>2</sub> (120 min). W obawie przed negatywnym wpływem wodoru na płatki podgrzewane do wysokiej temperatury (1300°C), od momentu zmiany gazu nośnego z N<sub>2</sub> na H<sub>2</sub>, do reaktora wpuszczano jednocześnie niewielką ilość amoniaku, mającą zapobiec degradacji powierzchni. Próbkę homoepitaksjalną będącą w tej pracy nazywaną próbkami typu **G**. Oprócz docelowej próbki epitaksjalnej, w ramach zbadania wpływu wygrzewania, kolejne podłoża wygrzano w próżni, w temperaturze ok. 700°C (w urządzeniu MBE – G<sup>MBE</sup>). Powierzchnia próbki **G** po wzroście okazała się mieć bogatą morfologię. Udało się znaleźć na niej wiele miejsc o skrajnie różnym obrazie, świadczących nie

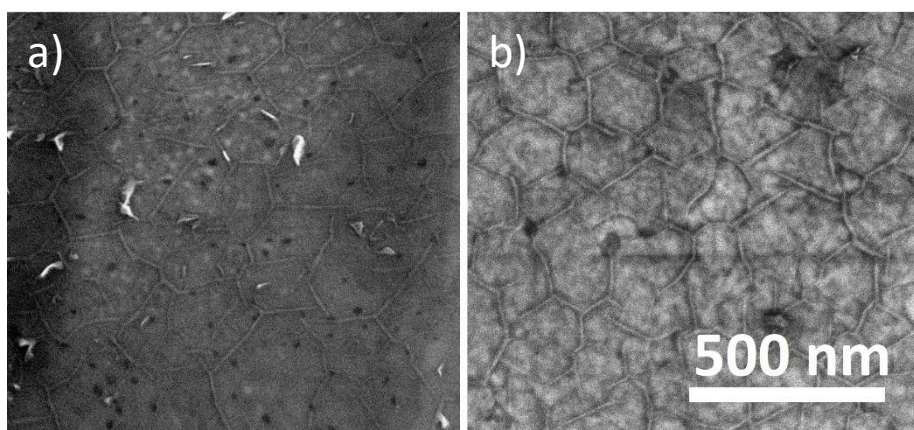
tylko o wzroście azotku boru na płatkach, ale również o zauważalnej poprawie jakości materiału rosnącego obok nich, bezpośrednio na szafirze.

Pierwszą cechą wspólną dla wszystkich próbek, widoczną nawet w obrazie z mikroskopu optycznego, były makro-zmarszczki tworzące się na eksfoliowanych płatkach (Rys. 4.62). Symetria zmarszczek zawsze jest powtarzalna i można zaobserwować równe kąty pomiędzy poszczególnymi fałdami. To zjawisko było obserwowane już wcześniej [188, 189], a w ostatnim czasie dokładniej zbadane i wytłumaczone na podstawie przeprowadzonych symulacji [190].

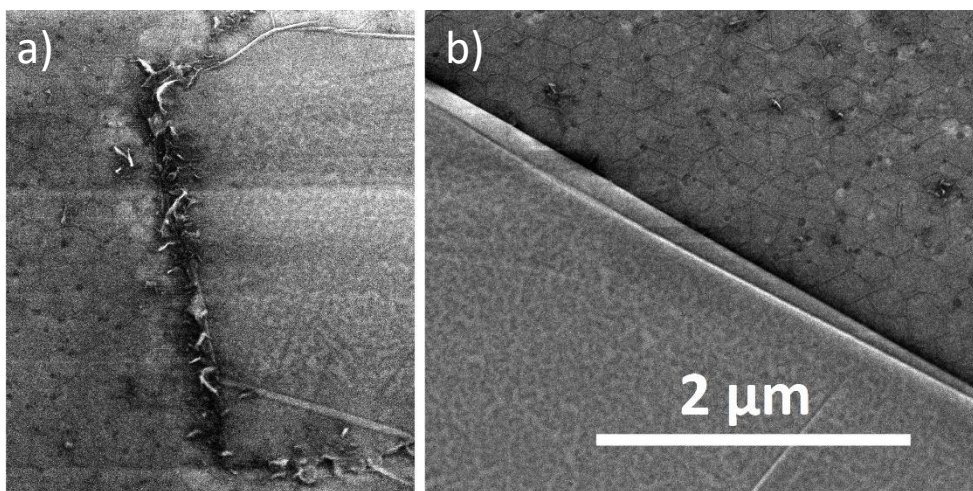


Rysunek 4.62 a) Obraz SEM morfologii powierzchni jednego z płatków na powierzchni próbki typu **G** z wyhodowaną warstwą BN i b), c) zbliżenie na miejsce styku trzech makro-zmarszczek.

Analiza powierzchni azotku boru, który powstał bezpośrednio na szafirze, była pierwszym wynikiem świadczącym o tym, że nawet niepełne pokrycie powierzchni szafiru wysokiej jakości materiałem objętościowym, pozwala znacząco polepszyć jakość całej warstwy – również tej rosnącej bezpośrednio na szafirze, pomiędzy płatkami. Zdjęcia morfologii powierzchni pokazują, że próbka **G** charakteryzuje się dużo gładszą powierzchnią niż analogiczna próbka **C<sub>2</sub>** wyhodowana na standardowym podłożu (Rys. 4.63). Trójwymiarowych obiektów jest zdecydowanie

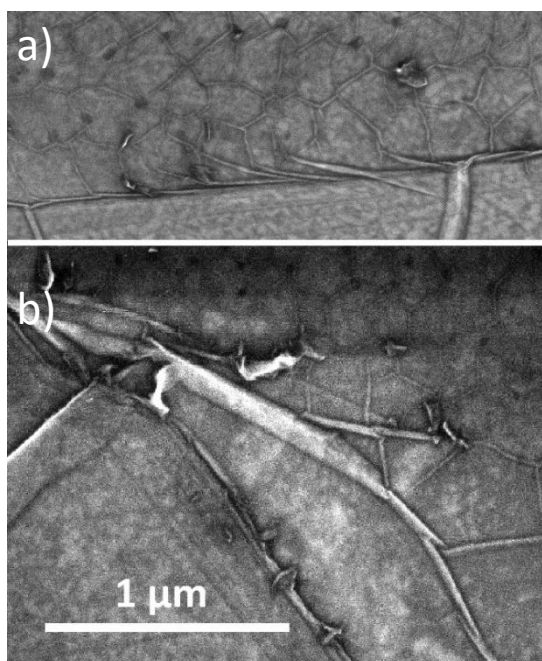


Rysunek 4.63 Morfologia powierzchni a) referencyjnej próbki CFG (**C<sub>2</sub>**) wyhodowanej na szafirze i b) próbki typu **G**, wyhodowanej na szafirze z płatkami z objętościowego azotku boru – obraz z obszaru pomiędzy płatkami.



Rysunek 4.64 Krawędzie eksfoliowanych na szafir płatków BN po wzroście MOVPE (próbka **G**). Na zdjęciu a) widoczna krawędź cieńszego płatka, gdzie materiał rosnący na szafirze i na płatku wykazuje chęć połączenia i b) krawędź grubszego płatka.

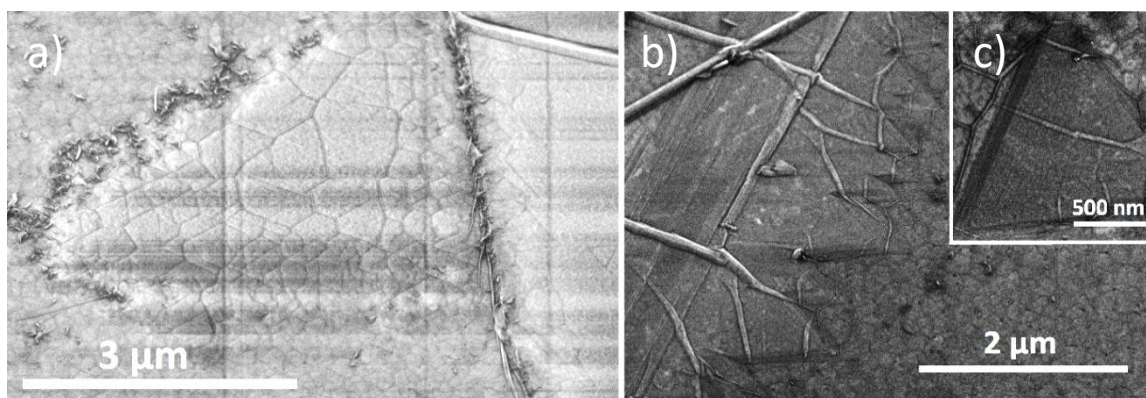
mniej, a sieć zmarszczek wykazuje dużo lepsze uporządkowanie i wyraźnie zorientowane kierunki. Obraz ten jest powtarzalny dla dowolnie wybranego miejsca na próbce, zarodkowanie płatkami ma więc wpływ globalny, a nie lokalny, na jakość azotku boru. Ze względu na nieco inną procedurę wygrzewania przed wzrostem dla próbek **C<sub>2</sub>** oraz **G**, powtórzono proces **G** na umieszczonych w reaktorze jednocześnie dwóch kawałkach szafiru – z płatkami i bez. Zaobserwowano takie same różnice między tymi dwoma podłożami, co daje jednoznaczną odpowiedź na pytanie o wpływ wygrzewania w obecności amoniaku przed procesem. W tym wypadku nie ma to znaczenia, a jakość próbki **G** poprawia się tylko i wyłącznie ze względu na sąsiedztwo wysokojakościowych płatków.



Rysunek 4.65 Krawędzie płatków gdzie widać płynne przejście BN z płatka na powierzchnię szafiru.

Z punktu widzenia epitaksji najbardziej istotne są jednak krawędzie płatków, ponieważ ich obserwacja może wyjaśnić mechanizm wzrostu na takim podłożu – czy azotek boru rozpoczyna wzrost na szafirze, czy może jednak materiał zaczyna dyfundować z płatków i zarodkować powierzchnię szafiru? Na nasuwające się pytania odpowiedzi dostarczają obrazy SEM. Rysunek 4.64 a) przedstawia zdjęcie krawędzi płatka, na której widoczna jest charakterystyczna falbanka, będąca azotkiem boru rosnącym na powierzchni płatka i wykazującym chęć dalszej propagacji już na powierzchni szafiru.

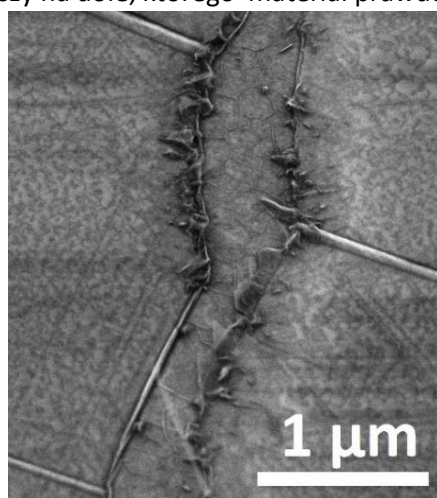




Rysunek 4.66 a) Płatek eksfoliowanego na szafir azotku boru o zmiennej grubości, b) i c) trójkątne obiekty obserwowane w różnych miejscach próbki **G**.

Nie doszło do połączenia ze względu na zbyt dużą grubość płatka przy tej krawędzi. Na rysunku 4.64 b) można zaobserwować prawdopodobnie jeszcze grubszy płatek, gdzie materiał z jego górnej powierzchni nie wykazuje żadnej chęci połączenia z materiałem na szafirze. Jeszcze cieńsze płatki widoczne są na rysunku 4.65 a) i b). Przy ich krawędzi można zaobserwować płynne przejście materiału z płatka na powierzchnię szafiru. Dobrze obrazuje to zdjęcie makro-zmarszczki na płatku, która przy przejściu na szafir dzieli się na kilka mikro-zmarszczek (Rys. 4.65 a).

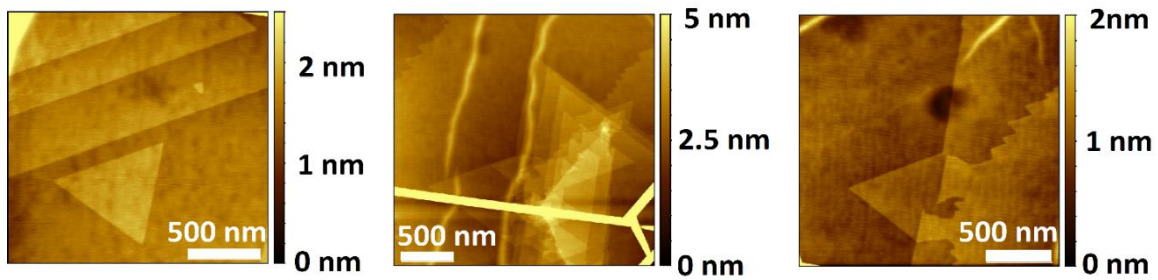
Kolejne zdjęcie (Rys. 4.66 a) przedstawia płatek o zmiennej grubości – grubszy u góry i cieńszy na dole, którego materiał prawdopodobnie już podczas procedury wstępnego wygrzewania zaczął dyfundować na powierzchnię szafiru. Widać tutaj płynne przejście z dużych makro-zmarszczek, charakterystycznych dla płatków, do drobnej sieci znanej dla materiału rosnącego na szafirze. W wielu miejscach, na granicy płatków i szafiru widoczne są trójkątne obiekty świadczące o wysokiej jakości krystalicznej rosnącego materiału (Rys. 4.66 b i c). Ostatnie zdjęcie pokazuje, że azotek boru rośnie wszędzie, nawet w szczelinach, gdzie płatek pękł prawdopodobnie już



Rysunek 4.67 Pęknięty płatek po wzroście **G**.

podczas procedury eksfoliacji na szafir (Rys. 4.67).

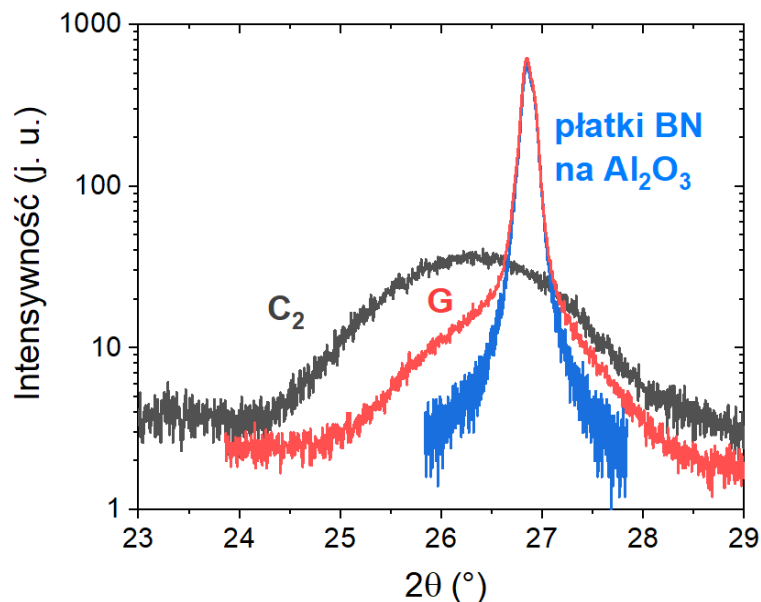
Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) dokładniej pokazują strukturę, która rośnie na powierzchni płatków (Rys. 4.68). Jeszcze lepiej uwidocznione są charakterystyczne trójkąty, świadczące o wysokiej jakości narastającego materiału. W niektórych miejscach można zauważyć łączenie się ich w większe struktury i powstawanie stopni atomowych. Homoepitaksja zapewnia więc bardzo dobre zarodkowanie materiału i ominięcie etapu chaotycznej nukleacji.



Rysunek 4.68 Obrazy próbki **G** otrzymane za pomocą AFM, zdjęcia wykonane na płatku.

#### 4.4.2 Struktura krystaliczna – XRD

Jakość krystalograficzną powstałego materiału potwierdzają wyniki pomiarów XRD (Rys. 4.69). Jako referencję dla próbki **G** przedstawiono próbkę **C<sub>2</sub>**, hodowaną w ten sam sposób,



Rysunek 4.69 Skany  $2\theta/\omega$  dla podłoża z płatkami przed procesem, referencyjnej próbki **C<sub>2</sub>** wyhodowanej bezpośrednio na szafirze oraz homoepitaksjalnej próbki **G**.

ale na czystym szafirze oraz podłożu z eksfoliowanymi płatkami przed wzrostem (**G<sub>przed</sub>**). Zgodnie z intuicją, skan dla próbki **G** powinien być złożeniem sygnału **C<sub>2</sub>** oraz **G<sub>przed</sub>**. W przybliżeniu tak właśnie jest, sygnał od podłoża z płatkami dokładnie się odtwarza. Maksimum sygnału od całego azotku boru, który wyrósł na takim podłożu jest natomiast przesunięte w stronę wartości literaturowej, a więc stała sieci zbliża się bardziej do wartości  $sp^2$ -BN, sygnał jest jednocześnie zawężony, co świadczy o nieco większej grubości próbki, niż w przypadku **C<sub>2</sub>**.

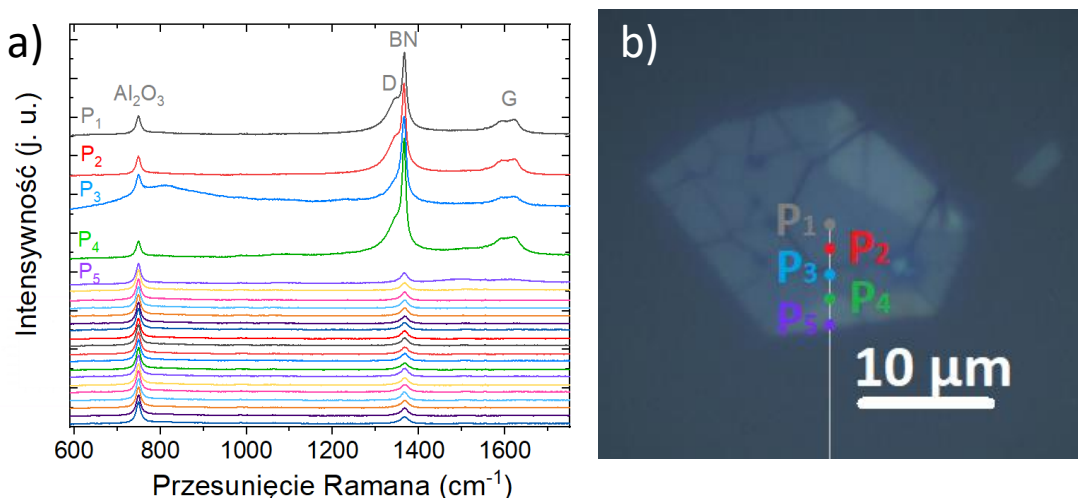
#### 4.4.3 Efekt Ramana

Dla próbki **C<sub>2</sub>** oraz **G** – na płatku i na szafirze wykonano mapy ramanowskie. W tabeli 4.11 przedstawiono uśrednione wartości położenia pasma  $E_{2g}$  oraz szerokości połówkowej dla wszystkich trzech zbadanych obszarów. Wynik otrzymany dla płatka bardzo dobrze odzwierciedla wartości literaturowe znane z pomiarów materiału objętościowego [155, 156, 157]. Położenie pasma  $E_{2g}$  dla materiału otrzymanego na szafirze z płatkami jest bliższe wartości literaturowej dla materiału objętościowego niż w przypadku próbki referencyjnej bez płatków. Również uzyskana szerokość połówkowa jest o około  $1.5\text{ cm}^{-1}$  węższa w przypadku zastosowania podłoża z płatkami. Wyniki te są konsyistentne z wynikami rentgenowskimi i mikroskopowymi.

Tabela 4.11 Parametry dopasowania funkcji Lorentza do map wykonanych dla próbek **C<sub>2</sub>** oraz **G**, będące wynikiem uśrednienia wyników otrzymanych dla wszystkich punktów map.

Próbka	$x_c\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
G - płatek	$1365.54 \pm 0.04$	$8.8 \pm 0.2$
G -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1366.82 \pm 0.07$	$18.2 \pm 0.2$
C <sub>2</sub>	$1367.25 \pm 0.13$	$19.7 \pm 0.5$

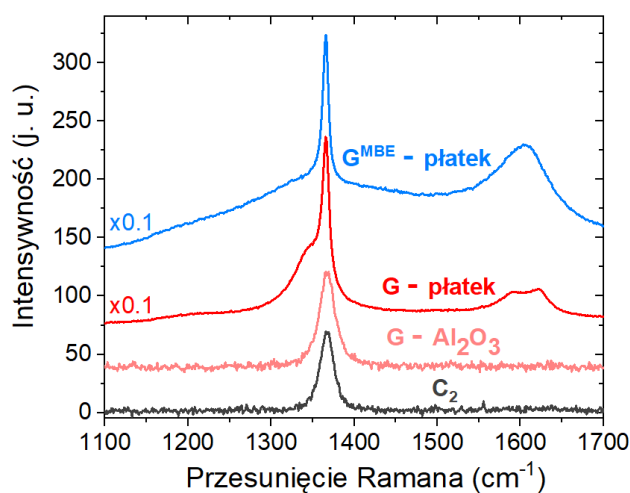
Pomiary ramanowskie nie tylko pozwoliły potwierdzić wyjątkowo dobrą jakość materiału homoepitaksjalnego, ale ujawniły również, że podczas procesu, w warunkach wzrostu, na płatkach objętościowego azotku boru pojawia się węgiel. W widmach zmierzonych na płatkach, obok sygnału od szafiru i azotku boru, pojawiają się pasma D i G, charakterystyczne dla struktur węglowych (Rys. 4.70) [191]. Pasma te są nieobecne poza powierzchnią płatka. Żeby



Rysunek 4.70 a) Przesunięcie ramanowskie dla różnych miejsc na próbce **G** zaznaczonych na b) zdjęciu z mikroskopu optycznego. Widmo było mierzone wzdłuż zaznaczonej linii co  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

sprawdzić, czy ich obecność jest związana z procesem wzrostu MOVPE, wykorzystującym meta-  
loorganikę borową, będącą również źródłem węgla, identyczne podłoże szafirowe z naniesio-  
nymi na nie płatkami poddano wygrzewaniu w próżni, w temperaturze około 700°C ( $G^{MBE}$ ), gdzie  
nie było żadnego zewnętrznego źródła węgla. Również dla tej próbki pomiary ramanowskie  
ujawniły obecność pasm D i G na powierzchni płatka (Rys. 4.71). Węgiel musi więc być obecny  
w materiale objętościowym w postaci defektów, a podczas wygrzewania w wysokiej tempera-  
turze dostarczana jest odpowiednia energia, żeby mógł dyfundować i tworzyć większe klastry.

Obecność węgla w materiale objętościowym w żaden sposób nie wpływa na jakość ma-  
teriału homoepitaksjalnego. Obecność płatków zarodkuje powierzchnię i ma wpływ również  
na jakość materiału rosnącego na powierzchni szafiru nie pokrytego płatkami. To bardzo istotne  
spostrzeżenie, mogące w przyszłości jeszcze bardziej poprawić jakość próbek azotku boru otrzy-  
mywanych metodą MOVPE.



Rysunek 4.71 Charakterystyczny sygnał ramanowski dla  $sp^2$ -BN zmierzony na referencyjnej próbce  $C_2$  oraz na próbkach  $G$  i  $G^{MBE}$  pokrytych płatkami.

## 5. Wnioski

Wieloletnie badania prowadzone nad azotkiem boru na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pozwoliły nie tylko zrozumieć mechanizmy odpowiadające za wzrost, ale również zaproponować nowe metody i sposoby na polepszenie jakości epitaksjalnego materiału. Wyniki badań optycznych i strukturalnych wniosły istotny wkład w obecny stan wiedzy na temat technologii wzrostu i właściwości tego materiału. Najważniejsze wnioski otrzymane w ramach tej pracy zebrano i opisano poniżej.

### 5.1 Związek pomiędzy parametrami wzrostu a morfologią powierzchni i właściwościami próbek wyhodowanych w standardowych modach wzrostu

Podstawą niniejszej pracy doktorskiej było dokładne zbadanie azotku boru hodowanego w szerokim zakresie parametrów procesowych tradycyjnymi modami wzrostu MOVPE – ciągłym (CFG) i pulsacyjnym (FME). W pierwszym z nich wyróżniono trzy przedziały parametrów odpowiadających za otrzymywanie materiału o skrajnie różnych właściwościach. Dwa pierwsze określające warunki LALP i HAHP (odpowiednio próbki typu **A** i **B**) skutkowały wzrostem polikrystalicznym. W pierwszym wypadku powstaje materiał bardzo nieuporządkowany i zdefektowany, w drugim uporządkowanie jest nieco lepsze, udaje się wyróżnić większe obiekty o zdecydowanie lepszych właściwościach strukturalnych. Zwiększenie temperatury, ciśnienia i stosunku V/III dla wzrostu HAHP, powoduje porządkowanie materiału i przejście od chaotycznej syntezy do epitaksjalnego wzrostu (próbki typu **C**). Efektywność wzrostu w tym trybie znacząco spada, ale właściwości strukturalne i optyczne są bardzo dobre. Zaobserwowano, że modyfikacja orientacji podłoża, ciśnienie oraz długość trwania procesu mogą jeszcze delikatnie wpłynąć na właściwości materiału.

Drugi z powszechnie stosowanych dla azotku boru modów wzrostu – pulsacyjny (FME), skutkuje epitaksjalnym wzrostem warstw o grubości osiągającej kilkadziesiąt nanometrów (próbki typu **D**). Otrzymany materiał jest niestety dość mocno zdefektowany, o czym świadczy bogata luminescencja wewnątrzprzerwowa. Zaobserwowano wpływ temperatury wzrostu oraz długości trwania poszczególnych pulsów na morfologię powierzchni, efektywność syntezy oraz właściwości optyczne otrzymanego azotku boru. Pomiarzy dla próbek wyhodowanych z różną ilością pulsów ujawniły problemy z chaotyczną nukleacją na początku wzrostu tą metodą.

Przeprowadzone badania ujawniły mocne i słabe strony poszczególnych metod, pozwoliły znaleźć optymalne parametry dla wzrostu materiału jak najlepiej uporządkowanego, gładkiego i z możliwie małą liczbą defektów w swojej strukturze. Udało się także uzyskać kontrolę nad pojawianiem się poszczególnych pasm w widmach fotoluminescencyjnych.

## 5.2 Nowe metody wzrostu wielkopowierzchniowego azotku boru dobrej jakości

Poznanie wpływu stosowanego modu oraz poszczególnych parametrów wzrostu na właściwości azotku boru, dla klasycznie stosowanych metod, umożliwiło głębszą analizę i udzielenie odpowiedzi na pytanie – w jaki sposób można jeszcze polepszyć jakość azotku boru hodowanego metodą MOVPE? Jako cel postawiono sobie otrzymanie możliwie najgrubszej i najgładszej warstwy azotku boru, podobnej do próbek typu **D**, mającej jednocześnie jak najlepsze właściwości strukturalne i optyczne na wzór próbek typu **C**. W ten sposób pojawiły się dwa zupełnie nowatorskie, w całości wymyślone i opracowane na Wydziale Fizyki UW, mody wzrostu – zmodyfikowana metoda pulsacyjna (FME+) oraz metoda łączona (CGM).

Pierwszą z nich zaproponował mgr Krzysztof Pakuła, między innymi na podstawie otrzymanych przez autorkę tego doktoratu wyników PL i jej silnego przekonania, że obecność amoniaku redukuje ilość defektów obecnych w materiale. Próbki typu **D** są defektowane podczas trwania pulsów borowych, kiedy dopływ amoniaku jest zamknięty, a z kolei nadmiar  $\text{NH}_3$  w stosunku do TEB spowalnia wzrost. Wydawało się więc, że dodanie stałego, ale bardzo niewielkiego przepływu amoniaku podczas całego wzrostu (również w pulsach borowych) zmniejszy luminescencję defektową, zachowując jednocześnie dość dobrą gładkość i grubość materiału. Dokładnie tak się stało i próbki typu **E**, wyhodowane zmodyfikowaną metodą pulsacyjną, wykazują przewidziane właściwości. Zaobserwowano również wpływ ilości „dostrzykiwanego” amoniaku na grubość i gładkość powierzchni. Metoda jest bardzo obiecująca i wymaga przeprowadzenia dalszych badań i optymalizacji.

Metoda wzrostu wieloetapowego została zaproponowana przez autorkę tej pracy. Cel zastosowania metody łączonej był taki sam jak dla metody FME+, natomiast motywacją były badania wskazujące na chaotyczne zarodkowanie powierzchni szafiru podczas wzrostu pulsacyjnego. W tym podejściu, cienka warstwa typu **C** jest wykorzystana jako wstępnie uporządkowany bufor, który od samego początku redukuje ilość defektów w rosnącej na nim warstwie typu **D**. Pozwala to otrzymać azotek boru o nieosiągalnej wcześniej stałej sieci, różniącej się od wartości literaturowej zaledwie o  $0.01 \text{ \AA}$ , co świadczy o wysokiej jakości strukturalnej tak otrzymanego materiału. Metoda redukuje również niemal dwukrotnie koncentrację defektów punktowych.

Ze względu na ogromne możliwości, związane z dużą liczbą parametrów do kontrolowania tego rodzaju wzrostu (warunki wzrostu bufora i właściwej warstwy, dodawanie warstw pośrednich, np. FME+, wygrzewania przed, po i pomiędzy wzrostami), metoda łączona ma największe szanse na dorównanie metodom objętościowym, zapewniając równocześnie dowolne ilości materiału o rozmiarach determinowanych jedynie wielkością stosowanego podłoża.

Zupełnie odmiennym podejściem, które również zapewniło znaczącą poprawę jakości materiału było zastosowanie różnych podłoży do wzrostu. Badania prowadzone na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o różnych kątach dezorientacji zaproponowane były już przez mgr. Krzysztofa Pakułę, ostatecznie zaplanowane i zrealizowane zostały przez autorkę niniejszej pracy. Wykazały, że najlepszy materiał powstaje na podłożu o kącie cięcia  $0.6^\circ$  i  $1^\circ$ . Próby wzrostu homoepitaksjalnego na eksfoliowanych płatkach (próbki typu **G**), których inicjatorem był prof. dr hab. Roman Stępniewski, wskazały na globalną poprawę jakości krystalograficznej materiału rosnącego wokół nich, na standardowym szafirze.

Zaproponowane metody przedstawiają zupełnie nowe podejście do wzrostu azotku boru metodą MOVPE. Materiał przedstawiony w tej pracy doktorskiej jest zaledwie załącznikiem badań prowadzonych nad dwoma nowymi modami. Już wstępne prace nad optymalizacją pozwoliły znacząco ulepszyć właściwości otrzymanego materiału, więc dalsze perspektywy wzrostów są bardzo obiecujące.

### 5.3 Natura defektów pojawiających się w strukturze azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE

Bardzo istotną część pracy stanowi analiza widm fotoluminescencji w zakresie widzialnym. Dzięki zastosowaniu dopasowania kilku funkcji Gaussa uwzględniających model Huang'a – Rhys, udało się rozseparować skomplikowane, nakładające się na siebie pasma pochodzące od różnych defektów. Badając różne próbki, wyhodowane w różnych warunkach, udało się wyodrębnić bazę sześciu defektów pobudzanych światłem lasera o długości fali 473 nm. Widmo PL dla każdej próbki azotku boru wyhodowanej metodą MOVPE składa się z różnej kombinacji pasm, nie wychodzącej poza ten zbiór.

Wyróżnione widma od poszczególnych defektów można podzielić na dwie grupy. Pierwsza obejmuje kilka szerokich, pojedynczych pasm, mogących pochodzić od rekombinujących par donor-akceptor. Ich maksima pojawiają się w energiach ok. 1.38 eV, 1.9 eV, 2.17 eV i 2.24 eV. Dodatkowo, dwa z wymienionych pasm reagują na wygrzewanie w wysokiej temperaturze i na naswietlanie światłem lasera (1.9 eV, 2.24 eV). Dokładne porównanie występowania pasm i ich

intensywności z parametrami wzrostu oraz badanie wpływu wygrzewania i temperatury na zmiany w nich zachodzące pozwoliło zaproponować powiązanie konkretnych pasm z różnymi defektami (dokładne podsumowanie w tabeli 5.1).

Druga grupa pasm luminescencyjnych charakteryzuje się dość dobrze zlokalizowanymi maksimumami o niewielkiej szerokości półkowej w porównaniu do poprzednich. Składają się na nie linie zerofononowe wraz z powtórzeniami. Pasma te mają swoje maksima ZPL ok. 1.57 eV oraz 2.6 eV. Ze względu na pojawianie się powtórzeń fononowych, można podejrzewać, że są to przejścia wewnątrzcentrowe dwóch różnych defektów w strukturze BN. Obydwa rodzaje defektów wydają się nie reagować na wygrzewanie i naświetlanie promieniowaniem lasera. Tutaj również udało się zaobserwować pewne korelacje, pomiędzy stosowanymi parametrami wzrostu a występowaniem tych dwóch bytów w widmie luminescencji (Tab. 5.1).

Tabela 5.1 Zebrane informacje dotyczące pasm defektowych pojawiających się w widmie luminescencji azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE wraz z proponowaną interpretacją.

Energia pasma (eV)	Obserwacje	Czynniki wpływające na pojawienie się pasma	Możliwe źródło pasma PL	
			Literatura	Ta praca
1.38	-niejednorodne występowanie - pojedyncze pasmo	- wysoka temperatura wzrostu - wzrost w przesyceniu NH <sub>3</sub>	V <sub>B</sub> [81]	V <sub>B</sub>
1.57 (ZPL)	- niewrażliwe na naświetlanie - niewrażliwe na wygrzewanie - przejście wewnątrzcentrowe	- niska temperatura wzrostu - wzrost w przesyceniu TEB	B <sub>N</sub> [81] V <sub>B</sub> -H [81]	B <sub>N</sub>
1.9	- wrażliwe na naświetlanie - pasywowane przez wodór - rekombinacja DAP	- obecne w każdej próbce	2-V <sub>N</sub> [163] N <sub>B</sub> V <sub>N</sub> [169] V <sub>N</sub> C <sub>B</sub> [170]	C <sub>B</sub> V <sub>B</sub> -H
2.17	- brak wystarczających danych	- wzrost w przesyceniu TEB - niskie temperatury	V <sub>B</sub> C <sub>N</sub> [172]	C <sub>B</sub> V <sub>B</sub> -2H
2.24	- wrażliwe na naświetlanie - pasywowane przez wodór - rekombinacja DAP	- obecne w każdej próbce	C <sub>B</sub> V <sub>N</sub> [169] V <sub>N</sub> C <sub>N</sub> [164]	C <sub>B</sub> V <sub>B</sub>
2.6 eV (ZPL)	- niewrażliwe na wygrzewanie	- umiarkowane temperatury wzrostu - przesycenie TEB	V <sub>B</sub> C <sub>N</sub> [172]	C <sub>N</sub> lub C <sub>B</sub>



Proponowana interpretacja obejmująca powiązanie występowania poszczególnych pasm z konkretnymi defektami wymaga kolejnych badań i analiz. Weryfikacja postawionych hipotez odbędzie się między innymi we współpracy z grupą prof. Filipa Tuomisto z Uniwersytetu w Helsinkach. Prowadzone przez nich badania spektroskopii anihilacji pozytonów pozwolą wysnuć wnioski dotyczące obecności luk borowych i azotowych oraz ich większych kompleksów w naszym materiale.

Mimo, że zaproponowane przez nas hipotezy dotyczące pojawiających się w azotku boru defektów wymagają dalszych badań i weryfikacji, są to dotychczas najdokładniej przeprowadzone prace eksperymentalne, obejmujące jednocześnie tak dużą liczbę różnych defektów w obszarze 1.3 – 2.6 eV. Samo odseparowanie pasm oraz wyodrębnienie widma pochodzącego od podłoża jest znaczącym krokiem w kierunku interpretacji tak skomplikowanych widm.

#### 5.4 Azotek boru otrzymany metodą MOVPE na Wydziale Fizyki UW oraz jego potencjał aplikacyjny

Dogłębne badania prowadzone nad technologią wzrostu  $sp^2$ -BN doprowadziły do zrozumienia mechanizmów nim rządzących, poznania wpływu warunków wzrostu na właściwości otrzymanego materiału, a także do identyfikacji defektów odpowiedzialnych za fotoluminescencję wewnątrzprzerwową. To wszystko przyczyniło się do uzyskania kontroli nad morfologią powierzchni oraz właściwościami strukturalnymi i optycznymi azotku boru hodowanego metodą MOVPE. Tym samym osiągnięto etap, na którym możliwe było wykorzystanie otrzymywanego materiału do rozmaitych zastosowań.

Pierwszym, opisanym w tej pracy zastosowaniem było wykorzystanie azotku boru typu C jako podłoża do wielkopowierzchniowego wzrostu  $MoSe_2$  [98]. Otrzymany materiał ma dużo lepsze właściwości optyczne niż hodowany na komercyjnie dostępnych podłożach. Prowadzone prace są obiecującym wstępem do dalszego tworzenia coraz bardziej skomplikowanych struktur van der Waalsa w dużej skali. Kolejnym zastosowaniem, dla którego opublikowano już pierwsze wyniki, jest azotek boru będący źródłem pojedynczych fotonów. Udało się wytypować próbki polikrystaliczne i znaleźć w nich centra będące źródłem intensywnej emisji [192].

W ostatnim czasie, otrzymywany na Wydziale Fizyki epitaksjalny azotek boru jest stosowany dość powszechnie jako warstwa zabezpieczająca inne, bardziej delikatne materiały, robione są z niego membrany oraz badane są właściwości elektryczne. Prowadzone były również próby wzrostu na innych azotkach w celu późniejszego tworzenia m.in. studni kwantowych. Polikrystaliczny BN był natomiast badany pod kątem zastosowania jako filtr wody, który efektywnie

zatrzymuje np.: atomy sodu i chloru. Z niskociśnieniowego azotku boru z powodzeniem udaje się hodować zwierciadła Bragga, będące przedmiotem wniosku patentowego złożonego w ubiegłym roku.

Wszystkie wymienione wyżej zastosowania są możliwe dzięki skrupulatnym badaniom prowadzonym nad technologią wzrostu. Niniejsza praca doktorska gromadzi najważniejsze informacje i wnioski dotyczące azotku boru otrzymanego metodą MOVPE, dzięki którym możliwe jest wybieranie i projektowanie materiału odpowiedniego do konkretnych zastosowań.

## 6. Podsumowanie

Celem tej pracy doktorskiej były badania nad technologią wzrostu MOVPE azotku boru i określenie wpływu parametrów stosowanych podczas procesu na właściwości otrzymywanego materiału. Najważniejsze rezultaty otrzymane w trakcie przygotowywania rozprawy to zaproponowanie dwóch nowych modów wzrostu, identyfikacja defektów odpowiedzialnych za luminescencję wewnątrzprzerwową, poznanie wpływu podłoża na właściwości powstającego na nim materiału i wykorzystanie gotowego materiału do konkretnych zastosowań.

W trakcie prowadzonych prac wykonano pomiary strukturalne (XRD), mikroskopowe (SEM, TEM, AFM, mikroskopia optyczna) i optyczne (Raman, PL) dla ponad 200 próbek BN, wyhodowanych różnymi metodami. Zebrane informacje są bardzo istotne z punktu widzenia wszechstronności zastosowań azotku boru oraz powszechnego zainteresowania materiałami warstwowymi w ogólności. Opracowanie nowych metod w technologii MOVPE, poprawiających jakość optyczną i strukturalną azotku boru, jest znaczącym krokiem w dążeniu do otrzymania dowolnie dużych ilości materiału, porównywalnych jakością do obecnie najlepszych na świecie mikrokryształów objętościowych. W związku z powyższym, zdaniem autorki, wkład niniejszej pracy doktorskiej w obecny stan wiedzy o azotku boru i jego wzroście jest znaczący. Część wyników opisanych w pracy jest dopiero w trakcie przygotowywania do publikacji.

Wyniki badań autorki zostały opublikowane w następujących pracach:

1. **A.K. Dąbrowska**, K. Pakuła, R. Bożek, J.-G. Rousset, D. Ziółkowska, K. Gołasa, K. P. Korona, A. Wysmołek, R. Stępniewski, *Structural and optical properties of Boron Nitride grown by MOVPE*, Acta Phys. Pol. A **129**, 129-131 (2016),
2. M. Szota, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, K. Pakuła, **A. Dąbrowska**, A. Wysmołek, J. Łusakowski, *An Influence of X-Ray Irradiation on Mid-Bandgap Luminescence of Boron Nitride Epitaxial Layers*, Acta Phys. Pol. A **136**, 620-623 (2019),
3. K. Pakuła, **A. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, R. Bożek, J. Binder, G. Kowalski, A. Wysmołek, R. Stępniewski, *Fundamental mechanisms of hBN growth by MOVPE*, arXiv 1906.05319 (2019),
4. **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, J. Borysiuk, A. Wysmołek, R. Stępniewski, *Two stage epitaxial growth of wafer-size multilayer h-BN by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy – a homoepitaxial approach*, 2D Mater. **8** 015017 (2021)

5. J. Iwański, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, *Delamination of large area layers of hexagonal boron nitride grown by MOVPE*, Acta Physica Polonica A **139**(4):457-461 (2021)
6. M. Koperski, K. Pakuła, K. Nogajewski, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, T. Pelini, J. Binder, T. Fąs, J. Suffczyński, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, M. Potemski, *Towards practical applications of quantum emitters in boron nitride*, Scientific Reports **11**, 15506 (2021)
7. K. Ludwiczak, **A.K. Dąbrowska**, J. Binder, M. Tokarczyk, J. Iwański, B. Kurowska, J. Turczyński, G. Kowalski, R. Bożek, R. Stępniewski, W. Pacuski, A. Wyszomółek, *Heteroepitaxial growth of high optical quality, wafer-scale van der Waals heterostructures*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 40, 47904–47911 (2021)
8. A. Wójcik, **A.K. Dąbrowska**, S. Kozdra, J. Binder, W. Strupiński, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, P.P. Michałowski *Direct evidence for desalination properties of porous boron nitride*, 2D Mater. – wysłane 3.02.2022 r.

Autorka zaprezentowała swoje wyniki na licznych konferencjach i seminariach w formie plakatów i prezentacji ustnych. Najważniejsze wystąpienia wygłoszone osobiście:

1. Prezentacja wyników na Sympozjum doktoranckim „Warszawa – Fizyka – Kraków” - *Technology and characterization of boron nitride grown by MOVPE*, **A.K. Dąbrowska** (Warszawa, 24.03.2017r.)
2. Prezentacja ustna na Ogólnopolskiej Konferencji Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia - *Optyczne i strukturalne właściwości azotku boru otrzymanego metodą MOVPE*, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, K. Pakuła, G. Kowalski, J. Binder, A. Wyszomółek, R. Stępniewski (Warszawa, 18-19 maja 2019 r.)
3. Prezentacja ustna na konferencji 5th Polish Conference „Graphene and 2D Materials” - *Optical and structural characterization of boron nitride grown by MOVPE*, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, K. Pakuła, G. Kowalski, J. Binder, A. Wyszomółek, R. Stępniewski (Szczecin, 19 - 21 września 2019 r.)
4. Prezentacja ustna na konferencji 2021 Virtual MRS Spring Meeting - *A homoepitaxial approach of large scale, high quality boron nitride growth by MOVPE*, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, R. Stępniewski, A. Wyszomółek (17-23 kwietnia 2021 r.)
5. Prezentacja ustna na konferencji Compound Semiconductor Week 2021 - *Large Scale, High Quality Boron Nitride Grown by a Two-stage Epitaxy Method*, **A.K. Dąbrowska**,

M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, R. Stępniewski, A. Wysmołek  
(9 – 13 maja 2021 r.)

6. Prezentacja ustna na konferencji 6th Polish Conference „Graphene and 2D Materials” - *Advantages and Prospects of Boron Nitride Grown by Two Stage Epitaxy*, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, J. Iwański, R. Stępniewski, A. Wysmołek (13 – 15 września 2021 r.)
7. Prezentacja ustna na konferencji Virtual Graphene 2021 - *Two Stage Epitaxial Growth of Boron Nitride – Advantages and Prospects*, **A.K. Dąbrowska**, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, J. Iwański, R. Stępniewski, A. Wysmołek (2 – 5 listopada 2021 r.)

## Załącznik A

### Tabele z parametrami procesowymi omawianych próbek

1. Parametry wzrostu wybranych próbek typu CFG wyhodowanych w modzie LALP. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
A <sub>1</sub>	640	100	100	80	170
A <sub>2</sub>	815	100	100	80	170
A <sub>3</sub>	1050	100	100	40	380

2. Parametry wzrostu wybranych próbek typu CFG wyhodowanych w modzie HAHP. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
B <sub>1</sub>	1050	600	2000	40	380
B <sub>2</sub>	1055	800	2000	40	840
B <sub>3</sub>	1055	800	2000	80	2280
B <sub>4</sub>	1140	800	2000	15	570
B <sub>5</sub>	1300	800	4000	10-20	200
B <sub>6</sub>	1300	600	4000	40	600
B <sub>7</sub>	1300	600	4000	35	2500
B <sub>8</sub>	1300	600	4000	20	570

3. Parametry wzrostu próbek typu CFG wyhodowanych w modzie HAHP w azocie oraz referencyjnej próbki wyhodowanej w wodorze. Grubość oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
B <sup>H2</sup>	1100	600	2000	38	570
B <sup>N2</sup>	1130	600	2000	38	1050
B <sup>N2</sup> <sub>1</sub>	1130	300	2000	38	720
B <sup>N2</sup> <sub>2</sub>	1130	1000	2000	38	1150
B <sup>N2</sup> <sub>3</sub>	1210	600	1000	38	1250

4. Parametry wzrostu wybranych próbek typu CFG wyhodowanych w modzie HAHP w wysokich temperaturach i z dużym stosunkiem V/III. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Grubość (nm)
C <sub>1</sub>	1293	800	8000	20	120	3.3
C <sub>2</sub>	1310	800	4000	10	120	4.3
					60	2.6
					30	2.2
					10	2.8
C <sub>3</sub>	1310	800	4000	5	120	2.6
C <sub>4</sub>	1295	900	4000	10	60	2.5
C <sub>5</sub>	1295	700-900	4000	5-10	60	2.3

5. Parametry wzrostu wybranych próbek typu FME. Grubość **D<sub>1</sub>** wyznaczona na podstawie widma odbicia w podczerwieni, **D<sub>2</sub>** i **D<sub>3</sub>** - oszacowana na podstawie interferogramu zmierzonego podczas wzrostu.

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Sekwencja pulsów (s)	Grubość (nm)
D <sub>1</sub>	1285	400	4000	15	1.5+0+3.7+0.8	35.5
D <sub>2</sub>	1265	600	2000	10	4+1+9+1	150
D <sub>3</sub>	1285	400	2000	15	1.5+0+3+0.5	250

6. Parametry wzrostu wybranych próbek typu FME+. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Grubość (nm)
E <sub>1</sub>	1295	400	100-4000	0-15	2.7
E <sub>2</sub>	1285	400	40-4000	0-15	3.9
E <sub>3</sub>	1295	400	20-4000	0-15	10.7
E <sub>4</sub>	1295	400	10-4000	0-15	20.6

7. Parametry wzrostu próbki typu FME oraz analogicznej próbki wyhodowanej na buforze CFG (F). Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Grubość (nm)
D	1295	400	0-4000	0-15	60	35.5
F	1310	800	4000	10	5 - 90	około
	1295	400	0-4000	0-15	60	30 nm

8. Parametry wzrostu wybranych próbek kilkietapowych/ łączonych. Grubości wyznaczone na podstawie widma odbicia w podczerwieni (FTIR).

Nazwa próbki	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mbar)	Przepływ NH <sub>3</sub> (ccm)	Przepływ TEB (ccm)	Czas wzrostu (min)	Mod wzrostu	Grubość (nm)
F <sub>1</sub>	1310	800	4000	10	60	CFG	50.0
	1300	600	0-2000	0-10	150	FME	
F <sub>2</sub>	1310	800	4000	10	60	CFG	55.9
	1295	400	0-4000	0-15	120	FME	
F <sub>3</sub>	1310	800	4000	10	30	CFG	20.0
	1300	400	20-4000	0-15	10	FME+	
	1300	400	0-4000	0-15	40	FME	
F <sub>4</sub>	1305	800	4000	10	30	CFG	33.6
	1300	400	20-4000	0-15	30	FME+	
	1300	400	0-4000	0-15	60	FME	
F <sub>5</sub>	1310	800	4000	10	50	CFG	37.2
	1295	400	20-4000	0-15	15	FME+	
	1295	400	0-4000	0-15	60	FME	
F <sub>6</sub>	1295	800	4000	10	10	CFG	8.1
	1295	400	20-4000	0-15	60	FME+	



## Bibliografia

- [1] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008)
- [2] T. Andreev, *Propriétés optiques et structurales de boîtes quantiques GaN et InGaN dopées avec des ions terres rares*, praca doktorska (2006)
- [3] H. Okumura, *Present Status and Future Prospect of Widegap Semiconductor High – Power Devices*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, No. 10A (2006)
- [4] M.A. Khan, R. A. Skogman, J. M. van Hove, *Photoluminescence characteristics of AlGaIn-GaN-AlGaIn quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **56**, 1257 (1990)
- [5] B. Monemar, *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974)
- [6] P.B. Perry, R.F. Rutz, *The optical absorption edge of single-crystal AlN prepared by a close-spaced vapor process*, Appl. Phys. Lett. **33**, **4**, 319-321 (1978)
- [7] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, *Optical bandgap energy of wurtzite InN*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1246 (2002)
- [8] A.S. Barker, M. Ilegems,, *Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN*, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973)
- [9] A.T Collins, E.C. Lightowers, P.J. Dean, *Lattice Vibration Spectra of Aluminum Nitride*, Phys Rev. **158**, 3, 833-838 (1967)
- [10] V. Yu. Davydov, V.V. Emtsev , I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, V.D. Petrikov, V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, M.B. Smirnov, T. Inushima, *Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN*, Appl. Phys. Lett **75**, 3297-3299 (1999)
- [11] S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi, *Self-assembling GaN Quantum Dots on Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Surfaces Using a Surfactant*, Appl. Phys. Lett. **69**, 4096 (1996)
- [12] The Nobel Prize in Physics 2014. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2021. Tue. 26 Oct 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/summary/>
- [13] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer – Verlag Berlin Heidelberg 1997, (2000)
- [14] F.A. Ponce, D.P. Bour, *Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices*, Nature **386**1 (1997)
- [15] J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel, *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, INSPEC, Londyn 1999

- [16] H. Amano, *Progress and Prospect of the Growth of Wide-Band-Gap Group III Nitrides: Development of the Growth Method for Single-Crystal Bulk GaN*, Jpn. J. of Appl. Phys. **52**, 050001 (2013)
- [17] R. Dwiliński, J. M. Baranowski, M. Kamińska, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, *On GaN Crystallization by Ammonothermal Method*, Acta Phys. Pol. A **90**, 763 (1996)
- [18] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L.P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, H. Hayashi, *Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN*, Journal of Crystal Growth **310**, 17, 3911-3916 (2008)
- [19] J. Karpiński, S. Porowski, S. Miotkowska, *High pressure vapor growth of GaN*, J. Cryst. Growth **56**, 1, 77-82 (1982)
- [20] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences **102**, 10451 (2005)
- [21] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature **421**, 499 (2013)
- [22] F. Whitters, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, A.I. Tartakovskii, K.S. Novoselov, *Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures*, Nature Materials **14**, 301-306 (2015)
- [23] J. Li, X. Chen, D. Wei Zhang, P. Zhou, *Van der Waals Heterostructure Based Field Effect Transistor Application*, Crystals **8**, 8(1) (2018)
- [24] Y. Chen, G. Wu, Z. Wang, H. Fang, T. Lin, S. Sun, H. Shen, W. Hu, J. Wang, J. Sun, X. Meng, J. Chu, *High-Performance Photovoltaic Detector Based on MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Van der Waals Heterostructure*, Small **14**, 9 (2018)
- [25] Z. He, W. Que, *Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction*, Applied Materials Today **3**, 23–56 (2016)
- [26] C. Lin, X. Zhu, J. Feng, C. Wu, S. Hu, J. Peng, Y. Guo, L. Peng, J. Zhao, J. Huang, J. Yang, Y. Xe, *Hydrogen-Incorporated TiS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets with Ultrahigh Conductivity for Stamp-Transferable Electrodes*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 13, 5144-5151 (2013)
- [27] W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, K.E. Połczyńska, B. Seredyński, A. Rodek, R. Bożek, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Kret, J. Sadowski, T. Kazimierzczuk, M. Potemski, P. Kossacki, *Narrow Excitonic Lines and Large-Scale Homogeneity of Transition – Metal Dichalcogenide Monolayers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Hexagonal Boron Nitride*, Nano Letters **20** (5), 3058-3066 (2020)

- [28] H.J. Liu, L. Jiao, L. Xie, F. Yang, J.L. Chen, W.K. Ho, C.L. Gao, J.F. Jia, X.D. Cui, M.H. Xie, *Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer WSe<sub>2</sub>: a scanning tunnelling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy*, 2D Mater. **2**, 034004 (2015)
- [29] X. Li, S. Sundaram, Y. El Gmili, T. Ayari, R. Puybaret, G. Patriarche, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, *Large-Area Two-Dimensional Layered Hexagonal Boron Nitride Grown on Sapphire by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Cryst. Growth Des. **16**, 6, 3409-3415 (2016)
- [30] A. K. Dąbrowska, K. Pakuła, R. Bożek, J.-G. Rousset, D. Ziółkowska, K. Gołasa, K. P. Korona, A. Wysmołek, R. Stępniewski, *Structural and optical properties of Boron Nitride grown by MOVPE*, Acta Phys. Pol. A **129**, 129-131 (2016)
- [31] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Physical Review. **71** (9): 622–634 (1947)
- [32] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*, Adv. Phys. **18**, 73, 193-335 (1969)
- [33] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **83**, 245213 (2011)
- [34] J.A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides*, Adv. Phys. **24**, 117 (1975)
- [35] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett. **8**, 902 (2008)
- [36] S. Sahoo, A.P.S. Gaur, M. Ahmadi, M. j.-F. Guinel, R.S. Katiyar, *Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. C **117**, 17, 9042-9047 (2013)
- [37] J.B. Balaguru Rayappan, S.A.C. Raj, N. Lawrence, *Thermal properties of 1T-TaS<sub>2</sub> at the onset of charge density wave states*, Physica B: Condensed Matter, **405**, 15, 3172–3175 (2010)
- [38] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, A. Fukumoto, N. Ohba, *First-principles study on structural, dielectric and dynamical properties for three BN polytypes*, Phys. Rev. B **63**, 115207 (2001)
- [39] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *First principles study of structural and electronic properties of different phases of boron nitride*, Physica B: Condensed Matter **400**, 1-2, 297–306 (2007)
- [40] Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, C. Chen, *Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite*, Phys. Rev. Lett. **102**, 055503 (2009)
- [41] C. Divakar, S.K. Blummik, A.K. Singh, *Wurtzite Phase of Boron Nitride as Cutting Tool Material*, Metal Materials and Processes **6**, 1, 51-66 (1994)

- [42] A. Ougazzaden, S. Gautier, C. Sartel, N. Maloufi, J. Martin, F. Jomard, *BGaN materials on GaN/sapphire substrate by MOVPE using N<sub>2</sub> carrier gas*, Journal of Crystal Growth **298**, 316–319, (2007)
- [43] M. Abid, T. Moudakir, Z. Djebbour, G. Orsal, S. Gautier, A. En Naciri, A. Migan\_Dubois, A. Ougazzaden, *Blue-violet boron-based Distributed Bragg Reflectors for VCSEL application*, Journal of Crystal Growth **315**, 283–287 (2011)
- [44] T.-C. Han, H.-D. Zhao, X.-C. Peng, *Short-gate AlGaN/GaN high-electron mobility transistors with BGaN buffer*, Chinese Phys. B **28**, 047302 (2019)
- [45] R. H. Wentorf Jr, *Cubic form of Boron Nitride*, J. Chem. Phys. **26**, 956 (1957)
- [46] T.Sōma, A.Sawaoka, S.Saito, *Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression*, Material Research Bulletin **9**, 6, 755-762 (1974)
- [47] N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa, T. Hattori, *Optical constants of cubic boron nitride*, Phys. Rev. B **40**, 12028(R) (1989)
- [48] Y.-N.Xu, W. Y. Ching, *Electronic, optical and structural properties of some wurtzite crystals*, Phys. Rev. B **48**, 4335 (1993)
- [49] P. Chakraborty, G. Xiong, L. Cao, Y. Wang, *Lattice thermal transport in superhard hexagonal diamond and wurtzite boron nitride: A comparative study with cubic diamond and cubic boron nitride*, Carbon **139**, 85-93 (2018)
- [50] P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall, E. A. Pascoe, *Lattice Infrared Spectra of Boron Nitride and Boron Monophosphide*, Phys. Rev. **155**, 1039 (1967)
- [51] Y. Cai, L. Zhang, Q. Zeng, L. Cheng, Y. Xu, *Infrared Reflectance Spectrum of BN Calculated from First Principles*, Solid State Communications **141**, 262-266 (2007)
- [52] L. Liu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, *Structural and electronic properties of h-BN*, Phys. Rev. B **68**, 104102 (2003)
- [53] J. Thomas, N.E. Weston, T.E. O'Connor, *Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride*, J. Am. Chem. Soc **84**, 24, 4619-4622 (1962)
- [54] M. Chubarov, H. Högberg, A. Henry, H. Pedersen, *Review Article: Challenge in determining the crystal structure of epitaxial 0001 oriented sp<sup>2</sup>-BN films*, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 030801 (2018)
- [55] R.S. Pease, *An X-Ray Study of Boron Nitride*, Acta Cryst. **5**, 356-361 (1952)
- [56] A.V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavski, *Lattice Parameters of Boron Nitride Polymorphous Modifications as a Function of Their Crystal-Structure Perfection*, J. Appl. Cryst. **28**, 540-545 (1995)

- [57] R.A. Silva-Molina, *Boron Nitride and Carbon Nanostructures: Synthesis, Characterization and Ab Initio Calculations*, rozprawa doktorska, San Luis Potosi (2015)
- [58] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) h-BN pattern 34 - 0421; r-BN pattern 45 - 1171
- [59] Y. Le Godec, D. Martinez\_Garcia, V.L. Solozhenko, M. Mezouar, G. Syfosse, J.M. Besson, *Compression and thermal expansion of rhombohedral boron nitride at high pressures and temperatures*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**, 12, 1935-1938 (2000)
- [60] V.L. Solozhenko, T. Peun, *Compression and thermal expansion of hexagonal graphite-like boron nitride up to 7 GPa and 1800 K*, J. Phys. Chem. Solids **58**, 9, 1321-1323 (1997)
- [61] J.F. Green, T.K. Bolland, J.W. Bolland, *Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride*, J. Chem. Phys. **64**, 2, 656-662 (1976)
- [62] A. Simpson, A.D. Stuckes, *The thermal conductivity of highly oriented pyrolytic boron nitride*, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 1710 (1971)
- [63] B. Yates, M.J. Overy, O. Pirgon, *The anisotropic thermal expansion of boron nitride*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics **32**, 4, 847 – 857 (1975)
- [64] W. Paszkowicz, J.B. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadlo, *Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10-297.5 K temperature range*, Appl. Phys. A **75**, 431 (2002)
- [65] B. Niu, L. Zhong, W. Hao, Z. Yang, X. Duan, D. Cai, P. He, D. Jia, S. Li, Y. Zhou, *First-principles study of the anisotropic thermal expansion and thermal transport properties in h-BN*, Sci China Mater **64**(4): 953–963 (2021)
- [66] R.J. Nemanich, S.A. Solin, R.M. Martin, *Light Scattering study of boron nitride microcrystals*, Phys. Rev. B, **23**, 12 (1981)
- [67] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht, *Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Rev. **146**, 2 (1966)
- [68] W.J. Yu, W.M. Lau, S.P. Chan, Z.F. Liu, Q.Q. Zheng, *Ab initio study of phase transformations in boron nitride*, Phys. Rev. B **67**, 014108 (2003)
- [69] J. Liu, Y.K. Vohra, J.T. Tarvin, S.S. Vagarali, *Cubic-to-rhombohedral transformation in boron nitride induced by laser heating: In situ Raman-spectroscopy studies*, Phys. Rev. B **51**, 13, 8591 (1995)
- [70] J. Furthmüller, J. Hafner, G. Kresse, *Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials*, Phys. Rev. B **50**, 21, 15606 (1994)

- [71] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor*, Nature Photon **10**, 262–266 (2016)
- [72] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*, Nat. Mater. **3** 404-409 (2004)
- [73] C. Eilas, P. Valvin, T. Pelini, A. Summerfield, C.J. Mellor, T.S. Cheng, L. Eaves, C.T. Foxon, P.H. Beton, S.V. Novikov, B. Gil, G. Cassabois, *Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride*, Nature Communications **10**, 2639 (2019)
- [74] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin, *Optical properties of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B **13**, 12 (1976)
- [75] A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, A.J. Freeman, *Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B **36**, 6105 (1987)
- [76] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, *Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic and wurtzite structures*, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991)
- [77] X. Blasé, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems*, Phys. Rev. B **51**, 11, 6868 (1995)
- [78] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, *Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface*, Phys. Rev. B **51**, 7, 4606 (1995)
- [79] T. Galvani, F. Paleari, H.P.C. Miranda, A. Molina – Sanchez, L. Wirtz, S. Latil, H. Amara, F. Ducastelle, *Excitons in boron nitride single layer*, Phys. Rev. B **94**, 12, 125303 (2016)
- [80] A. Segura, L. Artús, R. Cuscó, T. Taniguchi, G. Cassabois, and B. Gil, *Natural optical anisotropy of h-BN: Highest giant birefringence in a bulk crystal through the mid-infrared to ultraviolet range*, Phys. Rev. Materials **2**, 2, 024001 (2018)
- [81] L. Weston, D. Wickramaratne M. Mackoite, A. Alkauskas, C. G. Van de Walle, *Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B **97**, 214104 (2018)
- [82] M. Liao, B. Shen, Z. Wang, *Ultra-wide bandgap semiconductor materials*, Elsevier (2019)
- [83] A. Mballo, A. Srivastava, S. Sundaram, P. Vuong, S. Karrakchou, Y. Halfaya, S. Gautier, P.L. Voss, A. Ahaitouf, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, *Towards P-Type Conduction in Hexagonal Boron Nitride: Doping Study and Electrical Measurements Analysis of hBN/AlGaN Heterojunctions*, Nanomaterials **11**(1), 211 (2021)
- [84] N. Izyumskaya, D.O. Demchenko, S. Das, Ü. Özgür, V. Avrutin, H. Morkoç, *Recent Development of Boron Nitride towards Electronic Applications*, Adv. Electron. Mater. **3**, 5, 1600485 (2017)

- [85] K.X. Dong, D.J. Chen, J.P. Shi, B. Liu, H. Lu, R. Zhang, Y.D. Zheng, *Characteristic of deep ultraviolet AlGaIn-based light emitting diodes with p-hBN layer*, *Physica E* **75**, 52-55 (2016)
- [86] H.X. Jiang, J.Y. Lin, *Hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonic devices*, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084003 (14pp) (2014)
- [87] J. Li, X. Zhao, W. Wu, Z. Zhang, Y. Xian, Y. Lin, Y. Lu, L. Zhang, *Advanced flexible rGO-BN natural rubber films with high thermal conductivity for improved thermal management capability*, *Carbon* **162** 46-55 (2020)
- [88] N. Petrone, T. Chari, I. Meric, L. Wang, K.L. Shepard, J. Hone, *Flexible Graphene Field-Effect Transistors Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride*, *ACS Nano* **9**, 9, 8953 – 8959 (2015)
- [89] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, T. Makimoto, *Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices*, *Nature* **484**, 223–227 (2012)
- [90] S. Sundaram, P. Vuong, A. Mballo, T. Ayari, S. Karrakchou, G. Patriarche, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, *MOVPE of GaN-based mixed dimensional heterostructures on wafer-scale layered 2D hexagonal boron nitride – A key enabler of III-nitride flexible optoelectronics*, *APL Materials* **9**, 061101 (2021)
- [91] T. Makimoto, K. Kumakura, Y. Kobayashi, T. Akasaka, H. Yamamoto, *A vertical InGaIn/GaN light-emitting diode fabricated on a flexible substrate by a mechanical transfer method using BN*, *Applied Physics Express* **5**, 7, 072102 (2012)
- [92] T. Ayari, C. Bishop, M. B. Jordan, S. Sundaram, X. Li, S. Alam, Y. ElGmili, G. Patriarche, P.L. Voss, J. P. Salvestrini, A. Ougazzaden, *Gas sensors boosted by two-dimensional h-BN enabled transfer on thin substrate foils: towards wearable and portable applications*, *Scientific Reports* **7**, 15212 (2017)
- [93] H. Hong, Y.H. Yung, J.S. Lee, C. Jeong, J.U. Kim, S. Lee, H.Ryu, H. Kim, Z. Ma, T. Kim, *Anisotropic Thermal Conductive Composite by the Guided Assembly of Boron Nitride Nanosheets for Flexible and Stretchable Electronics*, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1902575 (2019)
- [94] J. Binder, F. Withers, M.R. Molas, C. Faugeras, K. Nogajewski, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kozikov, A.K. Geim, K.S. Novoselov, M. Potemski, *Sub-bandgap Voltage Electroluminescence and Magneto-oscillations in a WSe<sub>2</sub> Light-Emitting van der Waals Heterostructures*, *Nano Lett.* **17**, 3, 1425–1430 (2017)
- [95] W. Zheng, R. Lin, L. Jia, F. Huang, *Vacuum-Ultraviolet\_Oriented van der Waals Photovoltaics*, *ACS Photonics* **6**, 8, 1869–1875 (2019)
- [96] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*, *2010 Nature Nanotechnology* **5**, 722–726 (2010)

- [97] X.Wang, M. Hossain, Z. Wei, L. Xie, *Growth of two-dimensional materials on hexagonal boron nitride (h-BN)*, *Nanotechnology* **30**, 034003 (2019)
- [98] K. Ludwiczak, A.K. Dąbrowska, J. Binder, M. Tokarczyk, J. Iwański, B. Kurowska, J. Turczyński, G. Kowalski, R. Bożek, R. Stępniewski, W. Pacuski, A. Wyszomółek, *Heteroepitaxial growth of high optical quality, wafer-scale van der Waals heterostructures*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 40, 47904–47911 (2021)
- [99] K. Quian, R.Y. Tay, V.C. Nguyen, J. Wang, G. Cai, T. Chen, E.H.T. Teo, P.S. Lee, *Hexagonal Boron Nitride Thin Film for Flexible Resistive Memory Applications*, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 13, 2176–2184 (2016)
- [100] A.F. Qasrawi, A. Omar, Ala' M. Azamttta, N.M. Gasanly, *p-TIGaSeS/n-BN heterojunction as a microwave filter and as a photovoltaic device*, *Phys. Status Solidi A* **212**, No. 3, 600–606 (2015)
- [101] S. Yu, X. Wang, H. Pang, R. Zhang, W. Song, D. Fu, T. Hayat, X. Wang, *Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review*, *Chemical Engineering Journal* **333**, 343–360 (2018)
- [102] S. Dai, Q. Ma, M. K. Liu, T. Andersen, Z. Fei, M.D. Goldflam, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, F. Keilmann, G.C.A.M. Janssen, S.-E. Zhu, P. Jarillo-Herrero, M.M. Fogler, D.N. Basov, *Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial*, *Nat Nanotechnol.* **10**, 682-686 (2015)
- [103] A. Maity, S.J. Grenadier, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang *Hexagonal boron nitride neutron detectors with high detection efficiencies*, *Journal of Applied Physics* **123**, 044501 (2018)
- [104] C. Labaune, C. Baccou, V. Yahia, C. Neuville, J. Rafelski, *Laser-initiated primary and secondary nuclear reactions in Boron-Nitride*, *Scientific Reports* **6**, 21202 (2016)
- [105] L.F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, H.W. Green, I.D. Hutcheon, P.K. Weber, E.S. Grew, *Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle*, *American Mineralogist* **99** (4): 764–772 (2014)
- [106] V.M. Golschmidt, *Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Bortrides*, *NGT* **9**, 3&4, 258-265 (1927)
- [107] O. Hassel, *Die Krystallstruktur des Bornitrides, BN*, *NGT* **9**, 3&4, 266-270 (1927)
- [108] T. Ishii, T. Sato, *Growth of single crystals of hexagonal boron nitride*, *J. Cryst. Growth* **61**, 3, 689-690 (1983)
- [109] Y. Matsui, Y. Sekikawa, T. Sato, T. Ishii, *Formations of rhombohedral boron nitride, as revealed by TEM-electron energy loss spectroscopy*, *Journal of Materials Science* **16**, 1114–1116 (1981)



- [110] T. Sato, *Influence of Monovalent Anions on the Formation of Rhombohedral Boron Nitride, rBN*, Proc. Japan Acad. **61**, Ser. B (1985)
- [111] M.J. Paisley, Z. Sitar, B. Yan, R.F. Davis, *Growth of boron nitride films by gas molecular-beam epitaxy*, J. Vac. Sci Technol. B **8**, 2 (1990)
- [112] M.J. Paisley, L.P. Bourget, R.F. Davis, *Boron nitride thin films by microwave ECR plasma chemical vapor deposition*, Thin Solid Films **235**, 1-2, 30-34 (1993)
- [113] W. Auwärter,, H.U. Suter, H. Sachdev, T. Greber, *Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater. **16**, 343–345 (2004)
- [114] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S.M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J.F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, J. Kong, *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Lett. **12**, 1, 161-166 (2012)
- [115] M.H. Khan, Z. Huang, F. Xiao, G. Casillas, Z. Chen, P.J. Molino, H.K. Liu, *Synthesis of Large and Few Atomic Layers of Hexagonal Boron Nitride on Melted Copper*, Scientific Reports **5**, 7743 (2015)
- [116] G. Kim, A.-R. Jang, H.Y. Jeong, Z. Lee, D.J. Kang, H.S. Shin, *Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil*, Nano Lett. **13**, 4, 1834-1839 (2013)
- [117] J. Lu, P.S.E. Yeo, Y. Zheng, H. Xu, C.K. Gan, M.B. Sullivan, A.H. Castro Neto, K.P. Loh, *Step Flow Versus Mosaic Film Growth in Hexagonal Boron Nitride*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 6, 2368-2373 (2013)
- [118] W. Wei, J. Meng, C. Meng, Y. Ning, Q. Li, Q. Fu, X. Bao, *Abnormal growth kinetics of h-BN epitaxial monolayer on Ru(0001) enhanced by subsurface Ar species*, Appl. Phys. Lett. **112**, 171601 (2018)
- [119] L. Camilli, E. Sutter, P. Sutter, *Growth of two-dimensional materials on non-catalytic substrates:h-BN/Au(111)*, 2D Materials **1**, 025003 (2014)
- [120] A.A. Tonkikh, E.N. Voloshina, P. Werner, H. Blumtritt, B. Senkovskiy, G. Güntherodt, S.S.P. Parkin Yu.S. Dedkov, *Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications*, Scientific Reports **6**, 23547 (2016)
- [121] S. Nakhaie, J.M. Wofford, T. Schumann, U. Jahn, M. Ramsteiner, M. Hanke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, *Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **106**, 213108 (2015)
- [122] R. Khazaka, *From atomic level investigations to membrane architecture: An in-depth study of the innovative 3C-SiC/Si/3C-SiC/Si heterostructure*, praca doktorska (2016)
- [123] T. Webb, *3x2FT system, System Manual, Edition 03/2012 rev 2.4*, AIXTRON Ltd. (2012)

- [124] T. Webb, P. Dufeu, *M.W.I, Multi Wafer Interferometer, User Manual, Edition 10/2010 rev. 1.1*, AIXTRON Ltd. (2010)
- [125] T. Webb, P. Dufeu, *ARGUS CCS Pyrometric Profiling System, User Manual, Edition 06/2011 rev 2.4*, AIXTRON Ltd. (2011)
- [126] K. Pakuła, A. Dąbrowska, M. Tokarczyk, R. Bożek, J. Binder, G. Kowalski, A. Wyszomłek, R. Stępniewski, *Fundamental mechanisms of hBN growth by MOVPE*, arXiv 1906.05319 (2019)
- [127] Y. Kobayashi, T. Akasaka, *Hexagonal BN epitaxial growth on (0 0 0 1) sapphire substrate by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **310**, 23, 5044-5047 (2008)
- [128] Q.S. Paduano, M. Snure, J. Shoaf, *Effect of V/III ratio on the growth of hexagonal boron nitride by MOCVD*, MRS Proceedings **1726** (2015)
- [129] Q. Paduano, M. Snure, D. Weyburne, A. Kiefer, G. Siegel, J. Hu, *Metalorganic chemical vapor deposition of few-layer  $sp^2$ -bonded boron nitride films*, Journal of Crystal Growth **449**, 148-155 (2016)
- [130] S.I. Kol'tsov, *Synthesis of "multi-layered" inorganic polymers*, abstrakt z konferencji Scientific and Technical Conference Goskhimizdat, Leningrad, p.27 (1963)
- [131] A.A. Malygin, V.E. Drozd, A.A. Malkov, V.M. Smirnov, *From V.B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition*, Chemical Vapor Deposition **21**, 10-11-12 (2015)
- [132] M.A. Khan, J.N. Kuznia, R.A. Skogman, D.T. Olson, *Low pressure metalorganic chemical vapor deposition of AlN over sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **61**, 2539 (1992)
- [133] Y. Kobayashi, T. Akasaka, T. Makimoto, *Hexagonal boron nitride grown by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **310**, 5048–5052 (2008)
- [134] D. Chugh, J. Wong-Leung, L. Li, M. Lysevych, H.H. Tan, C. Jagadish, *Flow modulation epitaxy of hexagonal boron nitride*, 2D Materials **5**, 45018 (2018)
- [135] H. Lodish, A. Berk, S.L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. Darnell, *Microscopy and Cell Architecture*, Molecular Cell Biology. 4th Edition, W.H. Freeman, New York (2000)
- [136] J.I. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Springer Science + Business Media, LLC, New York (2007)
- [137] S. Bradbury, D.C. Joy, B. J. Ford, A. Augustyn, L. Dixon, A. Gaur, E. Gregersen, R. Lewis, G. Lotha, R. Pallardy, E. Rodriguez, *Scanning Electron Microscope*, Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (2019), data dostępu 15 grudnia 2020
- [138] V.K. Zworykin, *The Scanning Electron Microscope*, Scientific American **167**, 3, 111-113 (1942)

- [139] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2008)
- [140] E. Ruska, *The early development of electron lenses and electron microscopy*, *Applied Optics* **25**, 6, 820 (1986)
- [141] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: methodology*, Springer, New York (2010)
- [142] C.P. Huang, M.A. Rather, C.T. Wu, R. Loganathan, Y.H. Ju, K.L. Lin, J.I. Chyi, K.-Y. Lai, *Crystal Transformation of Cubic BN Nanoislands to Rhombohedral BN Sheets on AlN for Deep-UV Light-Emitting Diodes*, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 5285-5290 (2020)
- [143] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [144] B.D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa (1964)
- [145] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1995)
- [146] M. Tokarczyk, *Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych metodami sublimacji i CVD*, rozprawa doktorska, Warszawa (2014)
- [147] M. Kowalska, *Dyfraktometryczne badania defektów niedopasowania w strukturach warstwowych azotku galu*, Praca doktorska, Warszawa (2005)
- [148] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, *Nature* **121**, 501-502 (1928)
- [149] P. Pringsheim, *The Raman effect, a new radiation effect developed by C.V. Raman*, *Naturwissenschaften* **16**, 597-606 (1928)
- [150] W. Chen, J. Wang, F. Wan, P. Wang, *Review of optical fibre sensors for electrical equipment characteristic state parameters detection*, *High Volt* **4**, 4, 271-281 (2019)
- [151] K. Grodecki, *Właściwości optyczne grafenu epitaksjalnego na podłożach SiC*, rozprawa doktorska, Warszawa (2013)
- [152] S. Reich, A.C. Ferrari, R. Arenal, A. Loiseau, I. Bello, J. Robertson, *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*, *Phys. Rev. B* **71**, 20, 205201 (2005)
- [153] J. Li, C. Yuan, C. Elias, J. Wang, X. Zhang, G. Ye, C. Huang, M. Kuball, G. Eda, J.M. Redwing, R. He, G. Cassabois, B. Gil, P. Valvin, T. Pelini, B. Liu, J.H. Edgar, *Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth from Solution with a Temperature Gradient*, *Chem. Mater.* **32**, 12, 5066-5072 (2020)
- [154] I. Stegner, L. Schué, M. Boukhicha, B. Berini, B. Plaçais, A. Loiseau, J. Barjon, *Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals*, *2D Materials* **4**, 031003 (2017)
- [155] R.V. Gorbachev, I. Riaz, R.R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B.D. Belle, E.W. Hill, K.S. Novoselov,

- K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, P. Blake, *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*, *Small* **7**, 4, 465-468 (2011)
- [156] Q. Cai, D. Scullion, A. Falin, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, E.J.G. Santos, L.H. Li, *Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride*, *Nanoscale* **9**, 3059-3067 (2017)
- [157] M. Krečmarová, D. Andres-Penares, L. Fekete, P. Ashcheulov, A. Molina-Sánchez, R. Canet-Albiach, I. Gregora, V. Mortet, J.P. Martinez-Pastor, J.F. Sánchez-Royo, *Optical Contrast and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Few-Layer 2D Hexagonal Boron Nitride*, *Nanomaterials* **9**, 7, 1047 (2019)
- [158] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, *Luminescence properties of defects in GaN*, *Journal of Applied Physics* **97**, 061301 (2005)
- [159] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York (2001)
- [160] K. Thonke, I. Tisher, M. Kocker, M. Schirra, K. Fujan, M. Wiedenmann, R. Schneider, M. Frey, K. Feneberg, *Nanoscale characterization of semiconductors by cathodoluminescence*, 2014 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **55**, 012018 (2014)
- [161] X.Z. Du, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *The origins of near band-edge transitions in hexagonal boron nitride epilayers*, *Applied Physics Letters* **108**, 052106 (2016)
- [162] L. Museur, A. Kanaev, *Near band-gap photoluminescence properties of hexagonal boron nitride*, *Journal of Applied Physics* **103**, 103520 (2008)
- [163] S.N. Grinyaev, F.V. Konusov, V.V. Lopatin, *Deep levels of nitrogen vacancy complex in graphite-like boron nitride*, *Physics of the Solid State* **44**, 2, 286–293 (2002).
- [164] X.Z. Du, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride*, *Applied Physics Letters* **106**, 021110 (2015)
- [165] M. Mackoitis-Sinkevičienė, M. Maciaszek, C.G. Van deWalle, A. Alkauskas, *Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride*, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 212101 (2019)
- [166] T. Korona, M. Chojecki, *Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers*, *Int. J. Quantum Chem.* **119**, 14, e25925 (2019)
- [167] T.T. Tran, K. Bray, M.J. Ford, M. Toth, I. Aharonovich *Quantum Emission From Hexagonal Boron Nitride Monolayers*, *Nature Nanotechnology* **11**, 37-41 (2016)
- [168] S.A. Tawfik, S. Ali, M. Fronzi, M. Kianinia, T.T. Tran, C. Stampfl, I. Aharonovich, M. Toth, M.J. Ford, *First-principles investigation of quantum emission from hBN defects*, *Nanoscale* **9**, 13575-13582 (2017)

- [169] F. Hayee , L. Yu, J.L. Zhang, C.J. Ciccarino, M. Nguyen, A. F. Marshall, I. Aharonovich, J. Vučković, P. Narang, T.F. Heinz, J.A. Dionne, *Revealing multiple classes of stable quantum emitters in hexagonal boron nitride with correlated optical and electron microscopy*, *Nature Materials* **19**, 534-539 (2020)
- [170] A. Sajid, K.S. Thygesen,  *$V_N C_B$  defect as a source of single photon emission from hexagonal boron nitride*, *2D Mater.* **7**, 031007 (2020)
- [171] M.E. Turiansky, A. Alkauskas, L.C. Bassett, C.G. Van de Walle, *Dangling Bonds in Hexagonal Boron Nitride as Single-Photon Emitters*, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 127401 (2019)
- [172] N. Mendelson, D. Chugh, J.R. Reimers, T.S. Cheng, A. Gottscholl, H. Long, C.J. Mellor, A. Zettl, V. Dyakonov, P.H. Beton, S.V. Novikov, C. Jagadish, H.H. Tan, M.J. Ford, M. Toth, C. Bradac, I. Aharonovich, *Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride*, *Nat. Mater.* **20**, 321-328 (2021)
- [173] A.Gottscholl, M. Kianinia, V. Soltamov, S. Orlinskii, G. Mamin, C. Bradac, C. Kasper, K. Krambrock, A. Sperlich, M. Toth, I. Aharonovich, V. Dyakonov, *Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature*, *Nat. Mater.* **19**, 540–545 (2020)
- [174] V. Ivády, G. Barcza, G., Thiering, S. Li, H. Hamdi, J.P. Chou, Ö. Legeza, A. Gali, *Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride*. *npj Comput Mater* **6**, 41 (2020)
- [175] A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bożek, J. Borysiuk, R. Stępniewski, A. Wysmołek, *Two stage epitaxial growth of wafer-size multilayer h-BN by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy – a homoepitaxial approach*, *2D Mater.* **8** 015017 (2021)
- [176] X. Yang, S. Nitta, M. Pristovsek, Y. Liu, M. Kushimoto, Y. Honda, H. Amano, *Scalable synthesis of multilayer h-BN on AlN by metalorganic vapor phase epitaxy: nucleation and growth mechanism*, *2D Mater.* **7**, 015004 (2020)
- [177] T. Oku, K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai, M. Hirabayashi, *Formation and structures of multiply-twinned nanoparticles with fivefold symmetry in chemical vapor deposited boron nitride*, *Diamond and Related Materials* **12**, 1918–1926 (2003)
- [178] K. Huang, A. Rhys, *Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **204**, 406–423 (1950)
- [179] Y. Zhang, *Applications of Huang-Rhys theory in semiconductor optical spectroscopy*, *J. Semicond.* **40**, 091102 (2019)
- [180] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, *Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors*, *Physical Review* **140**, 1A (1965)

- [181] J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio, L. Wirtz, *Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations* Phys. Rev. Lett. **98**, 095503 (2007)
- [182] I. Wlasny, R. Stepniewski, Z. Klusek, W. Strupinski, A. Wysmolek, *Laser-controlled field effect in Graphene/hexagonal boron nitride heterostructures*, J. Appl. Phys. **123**, 235103 (2018)
- [183] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1258 (1992)
- [184] P. Vennéguès, B. Beaumont, *Transmission electron microscopy study of the nitridation of the (0001) sapphire surface*, Appl. Phys. Lett. **75**, 4115 (1999)
- [185] H.J. Lee, J.S. Ha, S.W. Lee, H.J. Lee, H. Goto, S.H. Lee, M.W. Cho, T. Yao, *Structural investigation of nitride c-sapphire substrate by grazing incidence x-ray diffraction and transmission electron microscopy*, Appl. Phys. Lett. **91**, 202116 (2007)
- [186] H. Fukuyama, S. Kusunoki, *Single crystalline aluminum nitride films fabricated by nitriding  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Applied Physics **100**, 024905 (2006)
- [187] J. Iwański, A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmolek, *Delamination of large area layers of hexagonal boron nitride grown by MOVPE*, Acta Physica Polonica A **139**(4):457-461 (2021)
- [188] C.K. Oliveira, E.F.A. Gomes, M.C. Prado, T.V. Alencar, R. Nascimento, L.M. Malard, R.J.C. Batista, A.B. de Oliveira, H. Chacham, A.M. de Paula, B.R.A. Neves, *Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer hexagonal boron nitride*, Nano Research **8**, 1680-1688 (2015)
- [189] A. Summerfield, A. Davies, T.S. Cheng, V.V. Korolkov, Y.J. Cho, C.J. Mellor, C.T. Foxon, A.N. Khlobystov, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Eaves, S.V. Novikov, P.H. Beton, *Strain-Engineered Graphene Grown on Hexagonal Boron Nitride by Molecular Beam Epitaxy*, Scientific Reports **6**, 22440 (2016)
- [190] L. Chen, K. Elibol, H. Cai, C. Jiang, W. Shi, C. Chen, H.S. Wang, X. Wang, X. Mu, C. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Guo, J.C. Meyer, H. Wang, *Direct observation of layer-stacking and oriented wrinkles in multilayer hexagonal boron nitride*, 2D Mater. **8**, 024001 (2021)
- [191] A.C. Ferrari J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401
- [192] M. Koperski, K. Pakuła, K. Nogajewski, A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, T. Pelini, J. Binder, T. Fąs, J. Suffczyński, R. Stępniewski, A. Wysmolek, M. Potemski, *Towards practical applications of quantum emitters in boron nitride*, Scientific Reports **11**, 15506 (2021)