

Warszawa, 3.06.2022

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

ul. Sokołowska 27/37

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Krystyny Dąbrowskiej pt.

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

Praca doktorska mgr Aleksandry Krystyny Dąbrowskiej dotyczy wytwarzania azotku boru (BN) metodą epitaksji z fazy gazowej przy wykorzystaniu związków metaloorganicznych (MOVPE – Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) oraz badań charakteryzujących wytwarzany materiał. Szczególny nacisk został położony na metody otrzymywania gładkich warstw heksagonalnego BN na podłożach z szafiru o dużej powierzchni dla potrzeb zastosowań w optoelektronice.

Istnieje kilka polimorficznych odmian BN w zależności od wzajemnego ułożenia atomów: faza kubiczna (c-BN) oraz wurcytowa (w-BN) o hybrydyzacji wiązań sp^3 oraz bardzo ciekawe odmiany warstwowe o hybrydyzacji wiązań sp^2 – m. in. faza heksagonalna h-BN, faza romboedryczna r-BN.

Azotek boru jest obojętny chemicznie, posiada małą gęstość, wysoką stabilność termiczną, bardzo duże przewodnictwo cieplne, wysoki opór elektryczny. Ze względu na swoje unikalne własności wykorzystywany jest w szeregu zastosowań począwszy od materiału na wysokotemperaturowe tygle do pieców (ze względu na bardzo wysoką temperaturę topnienia - powyżej 3000 K) jako składnik w przemyśle kosmetycznym (ze względu na własności smarne). Odmiany mono-izotopowe zawierające tylko ^{10}B lub ^{11}B wykorzystywane są w technologii jądrowej do kontroli absorpcji neutronów ze względu na diametralnie różne przekroje czynne dla absorpcji neutronów przez te izotopy.

Heksagonalny azotek boru jest anizotropowy z punktu widzenia wiązań chemicznych. Wewnątrz ‘płatk’ h-BN - atomy są silnie związane wiązaniami chemicznymi, natomiast warstwy pomiędzy sobą związane są bardzo słabo – wiązaniami van der Waalsa (vdW). Stwarza to olbrzymie wyzwania, jeśli chodzi o epitaksję tych materiałów. Wiele zagadnień nie doczekało się jeszcze wyjaśnienia, chociaż, istnieją poszlaki, że np. jednorodność orientacji wysp materiału 2D (h-BN) na obcym podłożu może być zrealizowana, jeżeli symetria kryształu podłożowego jest podgrupą symetrii materiału 2D (*J. Dong et al., Nature Comm. 11, 5862 (2020), Z. Zhang et al., Adv. Sci. 2022, 9, 2105201*). Dla tradycyjnej epitaksji, orientacja krystalograficzna hodowanej warstwy jest wyznaczana poprzez silne wiązanie chemiczne pomiędzy warstwą a podłożem. Orientacja krystalograficzna wytwarzanej warstwy definiowana jest na wczesnym etapie wzrostu - poprzez użycie zdeorientowanych podłoży które mają wyróżnione stopnie atomowe oraz atomowe „kinki” (tj miejsca, gdzie znajdują się niewysyczone wiązania *W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 243 (1951) 299*) kotwiczące padające atomy. W przypadku epitaksji materiałów 2D sytuacja zmienia się diametralnie. Wstępnie uformowane zarodki warstwy dwuwymiarowej mają przypadkowe orientacje przestrzenne z powodu na fakt, że wiązania vdW są bardzo słabe. Z drugiej jednak strony, słabe wiązanie pomiędzy warstwą hBN a podłożem umożliwia małym zarodkom na rotację lub przesunięcie na powierzchni podłoża. Wyniki teoretyczne pokazują, że energia wiązania warstwy 2D do podłoża zależy od kąta pomiędzy krawędzią zarodka a stopniem atomowym na podłożu – co stwarza warunki do optymalizacji epitaksji warstw 2D. Ostatnio pokazano, że możliwe jest wytworzenie dużych monokryształów hBN na podłożu Cu (111) [*T. A. Chen et al., "Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111)," Nature 579, 219-223 (2020)*].

W przypadku h-BN rysuje się bardzo szerokie pole do zastosowań tego materiału: jako podłoża dla grafenu i innych materiałów dwuwymiarowych, emiterów w dalekim ultrafiolecie, nanofotonice, technologii kwantowej – emitery pojedynczych fotonów, czy detektorów neutronów. Wszystkie te zastosowania wymagają wysokiej jakości kryształów h-BN. Jedną z metod otrzymywania takich kryształów jest metoda wysokociśnieniowa opracowana przez Taniguchiego [*M. Zastrow, Nature 572, 429 (2019)*]. Otrzymane tą metodą kryształy (temperatury 1500C, ciśnienia 4.5GPa - *T. Taniguchi, and K. Watanabe, "Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent," Journal of Crystal Growth 303, 525-529 (2007)*) wykazują wysoką jakość optyczną – obserwowane są jedynie ekscytetry w pobliżu przerwy energetycznej 5.9eV, natomiast

szerokość linii ramanowskiej modu E_{2g} (in-plane atom vibrations) wynosi około 7.2 cm^{-1} [L. Schué, I. Stenger, F. Fossard, A. Loiseau, and J. Barjon, "Characterization methods dedicated to nanometer-thick hBN layers," *2D Materials* 4 (2016)].

Mgr Aleksandra Dąbrowska w swojej pracy koncentruje się na badaniu sposobu dostarczania prekursorów azotu i boru (amoniak – NH_3 , trietyloboran -TEB) na własności strukturalne i optyczne wytwarzanego heksagonalnego BN. Głównym celem pracy jest wyhodowanie dużych kryształów (na powierzchni 2 cali) o wysokiej jakości strukturalnej i optycznej na podłożach szafirowych. Punktem wyjścia do badań były warstwy h-BN hodowane metodą ciągłego dostarczania prekursorów do wzrostu w stosunkowo niskich temperaturach wzrostu. W ramach niniejszej pracy podniesiono temperaturę wzrostu do około 1300°C oraz badano wpływ impulsowego dostarczania NH_3 oraz TEB na własności wytwarzanych warstw. Jakość strukturalna i optyczna weryfikowana była poprzez pomiary AFM, SEM, TEM oraz pomiary ramanowskie i fotoluminescencji.

Praca doktorska mgr Aleksandra Dąbrowskiej składa się z 150 stron i podzielona jest na wprowadzenie, 6 rozdziałów, załącznik i bibliografię. Główne wyniki zamieszczone w pracy zostały opublikowane w siedmiu publikacjach (oraz jednej umieszczonej w formie preprintu arXiv). W dwóch z nich doktorant jest pierwszym autorem.

We wprowadzeniu Autor opisuje motywację prowadzenia badań, podkreślając rolę h-BN dla zastosowań w heterostrukturach z innymi materiałami dwuwymiarowymi.

Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie do własności fizycznych azotków oraz struktur van der Waalsa. Szczegółowo opisane zostały własności BN, odmiany alotropowe oraz ich własności fizyczne (m. in. obserwowane defekty). Opisano również różne metody otrzymywania h-BN.

W rozdziale drugim znajduje się szczegółowy opis technologii MOVPE do wytwarzania BN, natomiast w rozdziale 3 omówiono techniki eksperymentalne zastosowane do analizy własności hodowanych materiałów.

Rozdziały 4 i 5 stanowią najważniejszą część Rozprawy. Stanowią one oryginalny wkład Autora. W rozdziale 4 opisano systematycznie i szczegółowo wpływ parametrów wzrostu MOVPE na własności strukturalne i optyczne warstw BN, pokazano obszary, w których wytwarzane są warstwy h-BN, r-BN oraz prowadzony jest wzrost BN w nieuporządkowanej fazie ‘turbostratycznej’ t-BN. Do najciekawszych wyników tej rozprawy

należy zaliczyć zastosowanie „pulsacyjnej” procedury wzrostu w której prekursorzy dostarczane są impulsowo do powierzchni. Jest to znana procedura w epitaksji – w ogólności dla klasycznej epitaksji kryształów 3D nosi ona nazwę „migration enhanced epitaxy” – MEE. Zastosowanie tej metody na wstępnie wytworzonej cienkiej warstwie h-BN hodowanej metodą ciągłą przyniosła zaskakująco pozytywny wpływ na jakość i morfologię wytwarzanych kryształów h-BN. Wyniki tych prac opublikowano w Czasopiśmie „2D Materials” (IF=7.1), gdzie A. Dąbrowska jest pierwszym autorem.

Rozdział 5 stanowi syntetyczne omówienie otrzymanych rezultatów, natomiast w Rozdziale 6 znajduje się podsumowanie pracy.

Część wprowadzająca (Rozdziały 1-3) jest wystarczająco klarownie opisana do pełnego zrozumienia wyników zawartych w Rozprawie. Prezentowane wyniki eksperymentalne są dobrze udokumentowane. Załączona bibliografia liczy 192 pozycji i świadczy o głębokiej znajomości literatury przez Autora.

Najważniejsze osiągnięcia mgr Aleksandry Dąbrowskiej w ramach rozprawy doktorskiej można podsumować następująco. Pokazano, że poprzez podnoszenie temperatury wzrostu (do 1300C) ulegają poprawie własności strukturalne i optyczne wytwarzanego materiału. Dalsza poprawa jakości możliwa była dzięki zastosowaniu metody pulsacyjnej (oraz połączenia metody ciągłej i pulsacyjnej). Dodać należy, że są to warstwy wytworzone na dużych 2 calowych podłożach szafirowych. Daje to unikalną możliwość stosowania tak wytworzonych struktur jako podłoży do nanoszenia metodami epitaksjalnymi innych warstw dwuwymiarowych takich jak dichalkogenki metali przejściowych czy grafen.

Poniżej zamieszczam listę pytań, które nasuwają się po przeczytaniu Rozprawy:

1. W analizie jakości wytwarzanych kryształów hBN Autor wykorzystuje spektroskopię ramanowską analizując położenie i szerokość połówkową pasma E_{2g} oraz fotoluminescencję z pasm defektowych. Z danych pokazanych w pracy wynika, że szerokość połówkowa pasma E_{2g} zmniejsza się w funkcji temperatury wzrostu w zakresie do 1300C (wykres 4.49 dla próbek typu D na stronie 107). Również spada intensywność PL niektórych pasm defektowych (rys 4.54 strona 112). Analiza termodynamicznych własności BN pokazuje, że jest możliwe wytworzenie hBN w warunkach niskich ciśnień (mniejszych niż 10^{-5} atm,

odpowiednich dla epitaksji z fazy gazowej) w temperaturach 1500-1700C co pokazano (w grupie prof. Edgara) krystalizując h-BN o grubości kilkudziesięciu mikronów metodą epitaksji z fazy gazowej (Chemical Vapour Deposition – CVD) [P. Valvin, T. Pelini, G. Cassabois, A. Zobelli, J. Li, J. H. Edgar, and B. Gil, "Deep ultraviolet hyperspectral cryomicroscopy in boron nitride: Photoluminescence in crystals with an ultra-low defect density," *AIP Advances* 10 (2020)]. Nasuwa się pytanie: Jaka jest bariera przed zastosowaniem temperatur rzędu 1500C w MOVPE do wzrostu h-BN?

2. Ciekawą obserwacją prezentowaną w niniejszej pracy jest wpływ wodoru i azotu na morfologię wytwarzanych warstw (rysunek 4.36, strona 98). Czy wodór wpływa na zmniejszenie prędkości lateralnego wzrostu warstw hBN poprzez zablokowanie kinków na krawędzi płatków hBN?
3. W rozdziale 4.4 Autor pokazuje wyniki homoepitaksji warstw hBN na podłożu hBN. Czy obserwowana wąska szerokości linii ramanowskiej (8 cm^{-1}) związana jest z warstwą czy może z podłożem?
4. Ostatnie prace pokazują, że jest możliwe wytworzenie jednorodnych warstw hBN na buforach Cu o orientacji (111) (ok 500 nm Cu na szafirze). [T. A. Chen, et al., "Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111)," *Nature* 579, 219-223 (2020)] Asymetria wiązań hBN powoduje, że centra wzrostu (kinki) znajdują się głównie na krawędzi hBN. Oddziaływanie tych centrów wzrostu z kryształem podłoża może istotnie modyfikować orientację wytwarzanych płatków hBN. W wyżej cytowanej pracy pokazano, że poprzez odpowiednie przygotowanie podłoża Cu(111) (pozbycie się granic ziaren Cu) prowadzi do uporządkowania orientacji zarodkowanych płatków hBN i w efekcie daje możliwość wzrostu monokryształów h-BN na 2 calowym podłożu Cu(111)/szafir. Pytanie: Czy na Wydziale Fizyki UW podejmuje się próby wzrostu hBN na buforach Cu ?

Podsumowując, praca doktorska mgr Aleksandry Dąbrowskiej pt. „Technologia wzrostu i jej wpływ na właściwości optyczne i strukturalne azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE” zawiera szereg wartościowych wyników na temat wytwarzania hBN. Praca dotyczy ważnych badań nad zrozumieniem wytwarzania heksagonalnego azotku boru na dużych powierzchniach. Badania te są szczególnie interesujące dla konstrukcji przyszłych urządzeń w których h-BN będzie pełnić np. rolę okładek dla innych materiałów 2D takich jak

dichalkogenki metali przejściowych. Wysoko oceniam wkład eksperymentalny i umiejętność analizy prowadzonych eksperymentów ramanowskich i fotoluminescencji. Szczególnie należy podkreślić fakt, że struktury do badań wytworzone były na Wydziale Fizyki UW, co stwarza nową jakość w badaniach nad dwuwymiarowymi półprzewodnikami.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Aleksandry Dąbrowskiej spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

Czesław Skierbiszewski

