

Louisville, 12 kwietnia, 2025 r.

Dr. Jacek B. Jasinski
Conn Center for Renewable Energy Research
University of Louisville
Louisville, KY 40292, USA
Tel: +1-502.852.6338 | E-mail: jacek.jasinski@louisville.edu

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr. Jakuba Rogoży, pt. „Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu”

WSTĘP

Praca doktorska Pana mgr Jakuba Rogoży, zatytułowana „Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu”, wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Wyszomka i promotora pomocniczego - dr hab. Johannes Bindera, koncentruje się na badaniach nad heksagonalnym azotkiem boru (hBN) jako materiałem dla nowoczesnych technologii optoelektronicznych, w szczególności dla zastosowań w detekcji i emisji promieniowania w zakresie głębokiego ultrafioletu (DUV). Wybrana tematyka i zakres badań są aktualne i ważne ze względu na rosnące zapotrzebowanie na materiały, które mogą pracować w ekstremalnych warunkach środowiskowych – w wysokich temperaturach i w obecności intensywnego promieniowania UV – wykazując jednocześnie wysoką stabilność i zachowując swoje własności optyczne i elektryczne. Podjęta tematyka ważna jest również dlatego, że źródła i detektory DUV znajdują coraz częstsze zastosowania w dziedzinach takich jak medycyna (np. sterylizacja narzędzi i sal operacyjnych), ochrona środowiska (np. oczyszczanie wody), czy też obronność i bezpieczeństwo (np. systemy wczesnego ostrzegania czy detekcja niebezpiecznych materiałów). Podjęte w pracy badania przyniosły istotne osiągnięcia takie jak skuteczna strukturyzacja warstw epitaksjalnych BN metodami litograficznymi, opracowanie procesów umożliwiających kontrolę przewodnictwa elektrycznego, czy stworzenie niskooporowych kontaktów elektrycznych z użyciem warstw węgla i BCN. Znaczącym osiągnięciem jest również zademonstrowanie możliwości wykorzystania epitaksjalnych warstw BN jako materiałów aktywnych w rzeczywistych strukturach detektorów czy badania nad wykorzystanie takich warstw do wzmacniania sygnałów optycznych. W szerszej perspektywie praca ta wpisuje się także w nurt dynamicznie rozwijających się badań nad dwuwymiarowymi (2D) materiałami warstwowymi i przyczynia się do lepszego zrozumienia zarówno podstawowych właściwości azotku boru, jak i otrzymywania, strukturyzacji i optymalizacji warstw BN do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych.

ZAWARTOŚĆ PRACY

Od strony formalnej omawiana rozprawa składa się kolejno ze strony tytułowej, podziękowań, spisu treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, a dalej z części pt. *Cel i motywacja*, gdzie przedstawione zostały zamierzenia podjętych badań i ich znaczenie. W początkowej części rozprawy znajduje się również tabela wyjaśniająca stosowane skróty. Dalej w rozdziałach 1-4, zatytułowanych kolejno *Wprowadzenie*, *Azotek boru – szerokoprzerwowy półprzewodnik dla optoelektroniki w głębokim ultrafiolecie*, *Aparatura badawcza i metody pomiarowe* oraz *Wyniki eksperymentalne i analiza uzyskanych rezultatów* znajduje się główna część rozprawy, omówiona szerzej poniżej. Następnie rozprawa zawiera podsumowanie najważniejszych wniosków badań zamieszczone w rozdziale 5, a dalej – w rozdziałach 6 i 7 – dorobek naukowy doktoranta oraz bibliografia, zawierająca 256 odnośników literaturowych.

Rozdział 1 stanowi obszernie i logicznie uporządkowane wprowadzenie do tematyki DUV. Doktorant wyraźnie akcentuje znaczenie tego zakresu promieniowania w kontekście nauki i technologii, przedstawiając jego kluczowe właściwości, takie jak wysoka energia fotonów. Już na wstępie podkreśla potencjał DUV do zastosowań w wysokorozdzielczej fotolitografii półprzewodnikowej oraz w technologiach sterylizacji, wykorzystywanych w medycynie i przemyśle spożywczym. W kolejnych fragmentach rozdziału doktorant wskazuje na główne wyzwania związane z rozwojem źródeł światła DUV – przede wszystkim ich niską sprawność oraz ograniczenia aplikacyjne i wysokie koszty. Na tym tle prezentuje systematyczny przegląd optoelektroniki DUV, dzieląc urządzenia na emiterzy i detektory. W części poświęconej emiterom doktorant opisuje zarówno klasyczne źródła, takie jak lampy rtęciowe, jak i bardziej zaawansowane rozwiązania, m.in. lampy plazmowe wzbudzone laserowo, które oferują wyższą gęstość mocy. Dużo uwagi poświęca diodom LED opartym na AlGaIn, wskazując na ich potencjał w zastosowaniach dezynfekcyjnych, ale też na wyzwania związane z defektami materiałowymi i trudnościami w efektywnym domieszkowaniu. Omawia również lasery ekscimerowe, wyróżniające się dużą mocą w zakresie DUV, choć jednocześnie kosztowne i złożone technologicznie. Doktorant wspomina także o technikach konwersji światła oraz rozwoju laserów AlGaIn, których sprawność w zakresie 266–275 nm osiąga obecnie kilka procent. W części dotyczącej detektorów promieniowania DUV prezentuje przegląd najważniejszych technologii: fotooporników (np. na bazie GaIn, o czułości w zakresie 200–365 nm i wydajności kwantowej rzędu 30%), szybkich fotodiod (reagujących w nanosekundach, z wydajnością do 70%) oraz fotopowielaczy, które – mimo wysokiej czułości – wiążą się z większą złożonością konstrukcyjną i kosztami. Końcowa część rozdziału koncentruje się na zastosowaniu promieniowania DUV w fotolitografii. Doktorant trafnie przedstawia zależność między długością fali a rozdzielczością litograficzną, a następnie omawia wyzwania, jakie niesie ze sobą wykorzystanie DUV w obróbce materiałów dwuwymiarowych (2D), takich jak epitaksjalny azotek boru (BN).

Rozdział 2 stanowi przegląd literaturowy poświęcony azotkowi boru jako jednemu z kluczowych materiałów dla zastosowań w optoelektronice działającej w zakresie DUV. Doktorant przedstawia podstawowe właściwości fizykochemiczne azotku boru, podkreślając jego szeroką przerwę energetyczną oraz znaczenie dla nowoczesnych technologii detekcji i emisji promieniowania DUV. Omawia różne polimorficzne odmiany BN, ze szczególnym uwzględnieniem tych zawierających wiązania sp^2 (hBN, rBN, tBN) oraz sp^3 (cBN, wBN). Szczególną uwagę poświęca heksagonalnej odmianie BN (hBN), która dzięki swojej warstwowej strukturze, wysokiej odporności chemicznej i

termicznej znajduje zastosowanie w elastycznych układach optoelektronicznych. Doktorant analizuje metody otrzymywania azotku boru, zarówno objętościowe – takie jak krystalizacja wysokotemperaturowa pod wysokim ciśnieniem (HPHT) czy krystalizacja z roztworu bezwodnego – które pozwalają uzyskać krysztale o bardzo dobrej jakości, ale ograniczonych rozmiarach, jak i metody epitaksjalne (CVD, MBE, MOVPE), umożliwiające pokrycie dużych powierzchni cienkimi warstwami, choć o nieco gorszych parametrach krystalograficznych. Omawia również problem delaminacji warstw BN, istotny z punktu widzenia ich dalszego wykorzystania technologicznego. W dalszej części opisuje właściwości optyczne hBN, koncentrując się na przejściach związanych z fononami, anizotropii funkcji dielektrycznej, widmach ramanowskich i drganiach sieciowych, a także analizuje charakter przerwy energetycznej, oddziaływania ekscyton-fonon, emisję związaną z defektami oraz wpływ naprężeń mechanicznych. Przedstawia także właściwości elektryczne hBN oraz możliwości domieszkowania tego materiału, omawiając potencjalne domieszki dla przewodnictwa typu p (Be, Zn, Mg) oraz typu n (C, Si, O, Ge), a także trudności związane z efektywnym wprowadzeniem domieszek. Wskazuje również alternatywne podejścia do poprawy przewodnictwa, takie jak wykorzystanie trwałego fotoprzewodnictwa czy inżynierii defektów. Rozdział zawiera także przegląd materiałów typu BCN, będących połączeniem cech azotku boru i struktur węglowych. Doktorant omawia występowanie i rolę defektów punktowych (C_B , C_N , $V_B C_N$, $V_N C_B$, $C_B C_N$) oraz zależność struktury pasmowej, właściwości optycznych i przewodnictwa od zawartości węgla. W ostatniej części rozdziału analizuje zagadnienie kontaktów elektrycznych do hBN, omawiając przewidywane właściwości kontaktów z metalami takimi jak Ni/Au, Au, Ag, Ti/Al, Pt i Ni na podstawie ich znanego zachowania w układach opartych na materiałach szerokopasmowych, takich jak GaN i ZnO. Na zakończenie rozdziału wskazuje potencjalne zastosowania BN w urządzeniach emisyjnych w zakresie DUV, przedstawiając przykład heterostruktury z udziałem grafenu (hBN/Gr/hBN/Gr/hBN), w której zaobserwowano zjawisko elektroemisji mimo skośnej przerwy energetycznej hBN.

Rozdział 3 stanowi szczegółowy opis aparatury oraz metod badawczych zastosowanych przez doktoranta w ramach realizowanej pracy doktorskiej. Doktorant przedstawia układy wykorzystywane do otrzymywania warstw BN, jak również urządzenia i techniki służące do pomiarów ich właściwości strukturalnych, optycznych i elektrycznych. Omawia także teoretyczne podstawy struktury użytej w badaniach kontaktowych. W części poświęconej epitaksji warstw BN na szafirze, analizuje wpływ kąta ścięcia podłoża oraz procesu nitrydacji na jakość uzyskiwanych warstw. Przedstawia i porównuje trzy główne metody wzrostu: wzrost ciągły (CFG), wzrost pulsacyjny (FME) oraz wzrost dwuetapowy, który umożliwia zarówno poprawę jakości krystalicznej, jak i kontrolę morfologii powierzchni. Omawia również problem naprężeń powstających na granicy warstwa–podłoże podczas chłodzenia oraz ich relaksację, przejawiającą się w postaci zmarszczek na powierzchni warstwy. Następnie opisuje metody obróbki i strukturyzacji otrzymanych warstw, takie jak litografia oraz proces lift-off, wykorzystywany do zdejmowania i przenoszenia warstw na inne podłoża. Szczegółowo omawia także zastosowane techniki pomiarowe, obejmujące mikroskopię (optyczną, SEM i AFM), spektroskopię (ramanowską, FTIR i XPS) oraz metody dyfrakcyjne (XRD), a także techniki pomiarów właściwości elektrycznych (I-V, C-V, I-t) i fotoprzewodnictwa. Rozdział kończy opis struktury CTLM (Circular Transmission Line Model), którą doktorant wykorzystał do charakteryzacji kontaktów elektrycznych. Przedstawia budowę tej struktury, mechanizm przepływu prądu oraz wzory wykorzystywane do wyznaczania oporu kontaktowego i długości transferu nośników (LT).

Wyniki przeprowadzonych w doktoracie badań, ich analiza i dyskusja przedstawione są w **Rozdziale 4**, który otwiera **podrozdział 4.1**, gdzie doktorant zamieszcza szczegółowy opis stosowanej w badaniach procedury wzrostu warstw BN. Następnie omawia problemy napotkane podczas litografii, związane z delaminacją warstw, i wykazuje, że ich przyczyną jest przenikanie cieczy litograficznych do interfejsu BN/szafir. Przeprowadzone przez doktoranta systematyczne badania tego zjawiska wskazują na korelację między nieregularną topografią powierzchni, zmianami w przewodnictwie elektrycznym a grubością warstw BN. Pokazał, że grubsze warstwy wykazują większą tendencję do delaminacji, a także że przechowywanie próbek w atmosferze o podwyższonej wilgotności może prowadzić do odklejania się warstw, szczególnie tych o grubości przekraczającej 100 nm. W tej części rozprawy opisuje również badania, które doprowadziły do opracowania nowatorskiej metody intencjonalnej delaminacji. Pokazał, że warstwa BN, celowo oddzielona od podłoża, a następnie ponownie na nim osadzona, wykazuje znacznie większą odporność na ponowną delaminację. Co więcej, znika wówczas problem zmarszczek, które normalnie powstają podczas schładzania warstwy po wzroście. Wykazał również, że takie podejście – intencjonalne odklejenie i ponowne naniesienie warstwy BN, nawet na to samo podłoże – skutecznie zapobiega jej uszkodzeniom w trakcie dalszej obróbki litograficznej.

Podrozdział 4.2 opisuje badania przeprowadzone przez doktoranta w celu uzyskania warstw BN o przewodnictwie typu p. Początkowo prace te koncentrowały się na domieszkowaniu materiału magnezem oraz aktywacji domieszki poprzez wygrzewanie próbek w atmosferze azotu, co miało na celu usunięcie wodoru z centrów akceptorowych. Strategia ta była inspirowana pracami z zakresu azotku galu, gdzie analogiczne wygrzewania w wodorze stosowane dla GaN domieszkowanego magnezem (GaN:Mg) skutkowały aktywacją akceptorów i uzyskaniem przewodnictwa typu p. W toku badań doktorant zaobserwował jednak wzrost przewodnictwa nie tylko w warstwach BN domieszkowanych Mg, ale również w próbkach niedomieszkowanych, co podważyło pierwotną hipotezę dotyczącą mechanizmu aktywacji. W celu wyjaśnienia tego zjawiska, przygotował i zbadał serię warstw BN wyhodowanych w temperaturach od 1095 °C do 1285 °C, wykazując wyraźną korelację między przewodnictwem elektrycznym a koncentracją defektów w badanych próbkach. Analizy przeprowadzone za pomocą technik EDS i XPS ujawniły obecność krzemu – prawdopodobnie pochodzącego z susceptoru reaktora MOVPE – oraz formowanie wiązań Si-N w próbkach poddanych wygrzewaniu. Na podstawie uzyskanych wyników doktorant zaproponował mechanizm, według którego podczas wzrostu powstają kompleksy defektowe V_B-HC_N (tj. luka borowa związana z wodorem oraz atomem węgla w pozycji azotu). Wygrzewanie w atmosferze azotu prowadzi do usunięcia wodoru z tych kompleksów, umożliwiając wbudowanie atomów krzemu i formowanie kompleksów $Si_B C_N$, które odpowiadają za obserwowane przewodnictwo typu p. Obliczenia DFT potwierdziły istnienie płytkiego poziomu akceptorowego związanego z tym kompleksem. Dodatkowo, analiza widm ramanowskich ujawniła charakterystyczne zmiany zgodne z postulowanym mechanizmem defektowym, a pomiary absorpcji wykazały pojawienie się pasma defektowego poniżej przerwy wzbronionej BN. Doktorant przeprowadził także badania pasywacji tych defektów poprzez ponowne wygrzewanie próbek w atmosferze wodoru. Uzyskane wyniki wskazały na znaczący wzrost oporu elektrycznego, co pozostaje w zgodzie z przewidywaniami teoretycznymi: pasywacja kompleksów $Si_B C_N$ przez wodór powoduje przesunięcie poziomu akceptorowego głębiej w obszar przerwy wzbronionej. Dodatkowe pomiary XRD wykazały zwiększenie odległości

międzyfazowych w próbkach poddanych pasywacji, natomiast analiza widm ramanowskich potwierdziła zwężenie i spadek intensywności pasm defektowych.

Podrozdział 4.3 dotyczy badań prowadzonych przez doktoranta w zakresie opracowania niskooporowych, omowych kontaktów do epitaksjalnego BN, co stanowi istotne wyzwanie dla praktycznych zastosowań tego materiału w optoelektronice. W swoich pracach doktorant skoncentrował się na trzech podejściach: kontaktach metalicznych, kontaktach węglowych oraz warstwach BN domieszkowanych węglem (BCN). W pierwszym etapie wykonał struktury CTLM z metalicznymi warstwami kontaktowymi, m.in. ze stopu Au/Pd, a następnie przeprowadził pomiary ich charakterystyk I-V. Uzyskane wyniki wykazały obecność pętli histerezy, co sugerowało możliwość występowania reakcji elektrochemicznych na interfejsie metal-podłoże. Dodatkowo, zauważył asymetrię w krzywych I-V, którą powiązał z wpływem geometrii struktury pomiarowej. W kolejnych eksperymentach zastosował warstwę kontaktową z platyny, jednak obserwował degradację powierzchni, w tym powstawanie bąbli. Na podstawie analizy wyników stwierdził, że ich obecność może wynikać z generacji wodoru na interfejsie BN/szafir w wyniku hydrolizy wody, katalizowanej przez Pt. Wskazywało to na niestabilność kontaktów opartych na tym metalu. Przeprowadził również testy z wykorzystaniem struktur napylonych złotem, które wykazały bardziej liniowe charakterystyki I-V. W dalszej części badań wykonał litograficznie zdefiniowane struktury kontaktowe z metali i ich stopów, takich jak Ni/Au oraz In/Al. Chociaż dla układu In/Al uzyskał liniową charakterystykę I-V, zaobserwował również dużą zmienność w wartościach oporu właściwego, co wskazywało na niestabilność kontaktu. Na podstawie wyników z tego etapu prac doszedł do wniosku, że interakcje metali z warstwami BN są trudne do przewidzenia i często prowadzą do tworzenia się defektów powierzchniowych oraz niejednorodności, które znacząco utrudniają uzyskanie stabilnych, powtarzalnych kontaktów omowych. W drugim podejściu badawczym skupił się na wykorzystaniu warstw węglowych. Przeprowadził pomiary charakterystyk I-V dla struktur o różnej geometrii i odległościach między elektrodami, zauważając wyraźną zależność oporu od rozmiaru kontaktów. Zmniejszenie wymiarów kontaktów wewnętrznych pokazało, że to opór samej warstwy BN może dominować nad oporem kontaktu. Aby poprawić właściwości elektryczne, przeprowadził także procesy wygrzewania struktur. Szybkie wygrzewanie prowadziło jednak do powstawania bąbli, natomiast wolniejsze nie eliminowało całkowicie problemów z uszkodzeniami. Dodatkowo, podczas pomiarów pojawiały się efekty naprężeń mechanicznych, objawiające się marszczeniem warstw węglowych. Mimo że w niektórych przypadkach uzyskał liniowe charakterystyki I-V, powtarzalność i stabilność wyników pozostawały niezadowalające. Na podstawie tych obserwacji stwierdził, że chociaż kontaktowanie BN za pomocą warstw węglowych może być obiecujące, napotyka ono na poważne ograniczenia związane z przewodnictwem, degradacją struktur i trudnościami technologicznymi. W ostatnim etapie prac skupił się na badaniach warstw BCN, otrzymywanych metodą MOVPE. Wzrost prowadzony był przy różnych temperaturach (600°C i 1200°C) oraz stosunkach molowych prekursorów (TEB i amoniak). Przeprowadził pomiary odbiciowe w podczerwieni, które wykazały obecność fazy BN o hybrydyzacji sp^3 w warstwach hodowanych w temperaturze 1200°C. Dodatkowo, dla warstwy o najwyższej koncentracji węgla przeprowadził pomiary elektryczne, które wykazały obiecujące przewodnictwo. Na tej podstawie zasugerował możliwość zastosowania BCN jako warstwy kontaktowej. Pomiary absorbancji w zakresie UV-Vis

potwierdziły, że zwiększenie zawartości węgla prowadzi do zwężenia przerwy energetycznej, co może korzystnie wpływać na przewodnictwo elektryczne tych warstw.

Podrozdział 4.4 omawia zastosowanie epitaksjalnego BN w detektorach światła, koncentrując się na konstrukcji i badaniach pasywnego detektora fotooporowego. Początkowo doktorant rozważał on różne struktury detektorowe, jednak brak materiałów typu n uniemożliwił wytworzenie złącza diodowego, co skłoniło go do wyboru rozwiązania opartego na fotooporze. Takie podejście umożliwiło detekcję światła oraz analizę właściwości materiału przez pomiar fotooporu. Struktury do tych badań wykonał przy użyciu technik litograficznych. Pomiary fotoprądu tych struktur ujawniły obecność kilku pasm, w tym związanych z defektami węglowymi, kompleksem Si_3C_N oraz absorpcją BN w obszarze przerwy prostej. Podczas tych badań zauważył również, że sygnał fotoprądu stopniowo pogarszał się przy kolejnych skanach. Naświetlanie struktury laserem UV (355 nm, 1 mW) powodowało wzrost prądu, a po wyłączeniu lasera prąd wracał powoli do stanu równowagi, jednak z trwałym wzrostem przewodnictwa. Wyniki te sugerują obecność trwałego fotoprzewodnictwa, co doktorant powiązał z przeładowaniem defektów węglowych pod wpływem światła UV. Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania epitaksjalnego BN w pasywnych detektorach fotooporowych, przy czym właściwości detekcyjne były ściśle związane z obecnością defektów węglowych. Zjawisko trwałego fotoprzewodnictwa stanowi jednak wyzwanie technologiczne dla opracowania detektorów o dobrej stabilności. Doktorant zasugerował, że jednym z potencjalnych rozwiązań mogłoby być stosowanie warstw BN o dobrze określonej koncentracji i typie defektów węglowych, uzyskanych poprzez dobór odpowiednich prekursorów.

Podrozdział 4.5 dotyczy zastosowania membran z epitaksjalnego BN jako struktur fotonicznych do wzmacniania sygnałów optycznych, w szczególności sygnałów ramanowskich. Stanowi to alternatywę dla klasycznych metod wzmacniania, takich jak SERS czy TERS. Choć uzyskane wzmocnienia nie osiągają poziomów charakterystycznych dla tych metod, membrany BN wyróżniają się precyzyjną lokalizacją sygnału, co czyni je atrakcyjnymi w zastosowaniach technologicznych. Doktorant zaprezentował metodę wytwarzania tych membran BN, opartą na procesie fotokorozji wspomaganą laserem. Proces ten polega na trawieniu podłoża germanowego w środowisku wodnym, co prowadzi do jego utlenienia i rozpuszczenia, umożliwiając tworzenie wnęki pod warstwą BN. Kluczowym elementem tej metody jest zapewnienie dostępu wody do międzypowierzchni Ge/BN. Doktorant opisał również badania właściwości optycznych tak uzyskanych membran. Pomiar te wykazały znaczące wzmocnienie sygnału ramanowskiego (około dziesięciokrotne) dla wolnostojących membran BN w porównaniu do warstwy BN na podłożu Ge. Efekt ten okazał się silnie zależny od polaryzacji lasera względem krawędzi membrany. Wyniki eksperymentalne zostały potwierdzone przez symulacje teoretyczne, które sugerują, że wzmocnienie wynika z efektów rezonansowych na krawędziach membrany oraz zmian odległości między podłożem a warstwą BN. Doktorant rozważał i badał również wykorzystanie membran BN do wzmacniania sygnałów optycznych innych materiałów. W szczególności zademonstrował wzmocnienie sygnałów ramanowskich grafenu w heterostrukturze grafen/BN. Wprowadził wzmocnienie pasm G i 2D grafenu było mniejsze niż to obserwowane dla membrany BN, ale również wykazywało podobną zależność polaryzacyjną, co sugeruje podobny mechanizm. Doktorant wskazał również potencjalne zastosowania membran BN w technologii MEMS jako sensory, detektory czy wzmacniacze sygnałów optycznych.

PODSUMOWANIE PRACY

Podsumowując zawartość rozprawy, w szczególności rozdziałów 1–4, można stwierdzić, że stanowią one solidną podstawę merytoryczną i eksperymentalną pracy doktorskiej oraz odzwierciedlają dobre przygotowanie doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Już w pierwszym rozdziale widoczna jest umiejętność analizy literatury oraz klarownego przedstawiania złożonych zagadnień – doktorant zarysowuje kontekst zastosowań promieniowania DUV i identyfikuje główne ograniczenia technologiczne. Drugi rozdział zawiera szeroki przegląd właściwości azotku boru oraz metod jego syntezy, wskazując na dobrą orientację autora w tematyce materiałów szerokopasmowych. Rozdział trzeci stanowi przejrzysty i dobrze uporządkowany opis metod badawczych oraz aparatury wykorzystanej w pracy. Doktorant kompetentnie przedstawia zarówno techniki wzrostu warstw BN, jak i metody ich późniejszej charakteryzacji strukturalnej, optycznej i elektrycznej. Wskazuje przy tym na istotne czynniki wpływające na jakość otrzymywanych warstw oraz omawia podstawy działania wybranych struktur pomiarowych. Całość świadczy o dobrej orientacji doktoranta w zakresie wykorzystywanych technik oraz o umiejętności ich trafnego doboru do postawionych celów badawczych. Rozdział czwarty, stanowiący główną część merytoryczną rozprawy zawiera oryginalne wyniki badań własnych doktoranta. Zostały one przedstawione w sposób spójny, logicznie uporządkowany i przejrzysty, z wyraźnym wskazaniem kluczowych obserwacji oraz próbą ich interpretacji w kontekście zachodzących zjawisk fizykochemicznych. Szczególną uwagę należy zwrócić na umiejętność doktoranta do formułowania trafnych hipotez i prowadzenia badań w kierunku ich weryfikacji i wyjaśnienia obserwowanych efektów. Na przykład, zidentyfikowane i opisane przez doktoranta zjawisko delaminacji warstw BN zostało powiązane z konkretnymi cechami strukturalnymi i warunkami środowiskowymi, a zaproponowane przez niego interpretacje wskazują na dobrą znajomość zagadnień z pogranicza fizyki ciała stałego, chemii powierzchni oraz technologii cienkich warstw. Rozdział ten świadczy o samodzielności, rzetelności i zaangażowaniu doktoranta. Widać również jego zdolność do krytycznego analizowania wyników i - w przypadku pojawiających się trudności eksperymentalnych - efektywnego modyfikowania strategii badawczej. Należy podkreślić, że doktorant wykazał się nie tylko umietynym planowaniem i przeprowadzeniem eksperymentów, ale także trafnym interpretowaniu różnorodnych danych i złożonych zjawisk. W swoich badaniach umietynie łączył wiedzę z różnych obszarów fizyki, inżynierii materiałowej i chemii, co pozwoliło formułować przekonujące modele opisujące badane zjawiska. Całość tej części pracy wskazuje, że nie tylko opanował zaawansowane techniki badawcze, ale także potrafi kreatywnie je wykorzystać w rozwiązywaniu problemów istotnych z punktu widzenia zastosowań technologicznych.

NAWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczyłbym:

1. **Zidentyfikowanie i opisanie zjawiska delaminacji epitaksjalnych warstw BN w procesach mokrej litografii oraz opracowanie metody intencjonalnej delaminacji.** Doktorant wykazał tu, że przyczyną delaminacji jest wnikanie cieczy do międzypowierzchni BN/szafir, co prowadzi do fałd i zmarszczek, które wpływają na właściwości elektryczne. Opracował również protokół intencjonalnej delaminacji, stanowiący efektywne rozwiązanie tego problemu i pozwalający na

- wytwarzanie bardziej stabilnych struktur BN. Wyniki te mają kluczowe znaczenie dla dalszej strukturyzacji i optymalizacji warstw BN i ich zastosowań w strukturach optoelektronicznych.
2. **Opracowanie nowatorskiej metody uzyskiwania przewodnictwa typu p w azotku boru poprzez domieszkowanie krzemem.** Wprawdzie początkowo przypadkowo ale później poprzez systematyczne badania doktorant opracował warstwy BN o przewodnictwie dziurowym i zaproponował mechanizm wyjaśniający to przewodnictwo, związany z tworzeniem i aktywacją defektu $\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{N}$. Dodatkowo, przeprowadził badania wykazujące, że wygrzewanie takich warstw BN w atmosferze azotu aktywuje ten defekt, a wygrzewanie w atmosferze wodoru prowadzi do jego pasywacji.
 3. **Systematyczne badania potencjalnych struktur kontaktowych do azotku boru, które ujawniały szereg wyzwań związanych z właściwościami BN i procesami technologicznymi.** W ramach tych badań doktorant zidentyfikował m.in. materiały o dużym potencjale do tworzenia omowych kontaktów do BN. Dotyczy to m.in. zastosowania warstw BCN chociaż optymalizacja takich kontaktów i ich strukturyzacji wymaga dalszych prac. Dodatkowo, w ramach badań nad kontaktami doktorant odkrył również nowe zjawisko samoczynnego tworzenia się bąbli w heterostrukturach metal/BN.
 4. **Opracowanie struktury detektora fotooporowego opartego na epitaksjalnym BN.** Chociaż BN nie może tworzyć złączy diodowych z powodu braku materiału n-typu, doktorant udowodnił jego przydatność w detekcji światła. Badania nad fotoprądem wykazały rolę defektów węglowych w odpowiedzi materiału na światło, a także odkrył trwałe fotoprzewodnictwo po naświetleniu UV.
 5. **Opracowanie metody wytwarzania membran z epitaksjalnego BN na podłożu germanowym z wykorzystaniem fotokorozji.** Poprzez otrzymanie i pomiary takich membran doktorant wykazał, że mogą one znacząco wzmacniać sygnały optyczne, w tym sygnały ramanowskie. Pokazał również, że za wzmocnienia sygnału odpowiedzialny jest tworzący się w takim układzie rezonator optyczny. Stosowanie takich membrany stanowi alternatywę dla tradycyjnych metod wzmacniania sygnałów i może być używane do wzmacniania sygnałów materiałów dwuwymiarowych, takich jak grafen/BN. Główną zaletą przedstawionej metody jest jej prostota oraz możliwość tworzenia membran o złożonych kształtach. Z tego względu badania te stanowią istotny wkład w rozwój nowych metod wzmacniania sygnałów optycznych.

KOMENTARZE I PYTANIA

Oczywiście tak jak w przypadku każdej pracy i tutaj nasuwają się pytania dotyczące konkretnych badań, wyników i ich interpretacji. Kilka z tych pytań, odnośnie których chciałbym usłyszeć wyjaśnienia w czasie obrony wymieniam poniżej, a pozostałe, jak również dodatkowe uwagi redakcyjne - na końcu recenzji.

1. Na stronie 54 pojawia się stwierdzenie: „Defekt C300 jest dimerem węglowym o strukturze przedstawionej na Rys. 32 b).”. **PYTANIE:** Na podstawie jakich badań ten defekt został zidentyfikowany jako dimer węglowy?

2. Na stronie 56, na Rys. 34. a) dla niektórych krawędzi widać przynajmniej dwa różne nachelenia krzywej. Dla niskich składów wybrane są pierwsze z tych krawędzi (dająca większą przerwę) natomiast dla próbki BCN-4 drugą (dająca mniejszą przerwę). **PYTANIE:** Jak to rozumieć?
3. Na stronie 57, na rysunku 35 do określenia przerwy wybrano zbocza o wyższym nachyleniu. **PYTANIE:** Czemu odpowiadają silne pasma znajdujące się poniżej, których nie uwzględniono w analizie?
4. Na stronie 69 pojawia się stwierdzenie: „Przy kącie wynoszącym 1° i 2° , ta orientacja stabilizuje się, osiągając wartość około $0,3^\circ$.” **PYTANIE:** Co powoduje, że orientacja warstwy BN stabilizuje się na wartości $0,3^\circ$ i czy jest jakiś mikroskopowy mechanizm związany ze strukturą krystaliczną tych dwóch materiałów (tj. warstwy BN i podłoża) tłumaczący to zjawisko?
5. Na stronie 80 pojawia się stwierdzenie: „Analiza widoma FTIR, w szczególności z dopasowaniem odpowiedniego modelu, pozwala na wyznaczenie wielu [parametrów] związanych z badanymi fononami...”. **PYTANIE:** Czy taka analiza i zastosowany model może być omówiony w czasie rozprawy? Podobnie, na stronie 96 pojawia się stwierdzenie: „Grubości próbek wyznaczono na podstawie pomiarów FTIR i wynosiły od 16,3 nm do 35,5 nm...”. Czy i ta analiza może być również omówiona w czasie rozprawy?
6. Na stronie 101 pojawia się stwierdzenie „Po wygrzaniu obserwuje się więc przesunięcie pozycji kątowej piku 2θ w kierunku oczekiwanym dla struktury idealnej.” **PYTANIE:** Czy pomiary przeprowadzone były w szerszym zakresie kątowym i w szczególności czy oprócz refleksu (0002) hBN (pokazanego na rys. 74 a) zmierzony był refleks (0004) (przykład takiego dyfraktogramu znajduje się np. na rys. 3 w pracy Olovsson and Magnuson, J. Phys. Chem. C, 126(49), pp.21101-21108 (2022).) i na ile stała sieciowa c wyznaczona dla obu refleksów jest taka sama?

WNIOSKI KOŃCOWE

W mojej ocenie rozprawa doktorska Pana mgr Jakuba Rogoży, wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Wysmołka i promotora pomocniczego – dr hab. Johannes Bintera spełnia warunki wymagane w § 21 pkt 2–4 Załącznika nr 1 do uchwały nr 157 Senatu Uniwersytetu z dnia 29 czerwca 2022 r. odnośnie sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora na Uniwersytecie Warszawskim. Z jednej strony, Pan mgr Jakub Rogoża wykazał się bardzo dobrą znajomością zagadnień fizyki ciała stałego, w szczególności w kontekście właściwości materiałów dwuwymiarowych oraz technik ich charakteryzacji i modyfikacji. Z drugiej strony, rozprawa zawiera oryginalne wyniki badań, stanowi wkład w rozwój wiedzy z zakresu fizyki materiałów i optoelektroniki, a także dostarcza rozwiązań istotnych problemów naukowych i technologicznych o dużym znaczeniu społecznym. W szczególności zrealizowane badania doprowadziły do rozwiązań konkretnych problemów, takich jak opracowanie procedur strukturyzacji epitaksjalnych warstw h-BN, metod sterowania ich przewodnictwem oraz tworzenia kontaktów o pożądanych właściwościach elektrycznych. Ma to bezpośrednie znaczenie dla zastosowania warstw h-BN w rzeczywistych strukturach detektorów i emiterów promieniowania DUV. Wśród najważniejszych wyników tych badań należy także podkreślić opracowanie nowatorskiej metody wytwarzania struktur fotonicznych w postaci membran epitaksjalnego BN oraz pokazanie, że mogą one być stosowane jako wydajne rezonatory wzmacniające sygnały optyczne. Warto zaznaczyć, że ta część badań została już

opublikowana w prestiżowym czasopiśmie naukowym *Nanoscale*, a dwie kolejne publikacje bezpośrednio związane z rozprawą są obecnie na etapie przygotowania lub recenzji. Dodatkowo, pięć innych opublikowanych prac, w których doktorant jest współautorem, świadczy o jego znaczącym dorobku naukowym.

Biorąc pod uwagę powyższe, bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską Pana mgr Jakuba Rogoży i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony, jak również o przyznanie jej wyróżnienia.



Jacek Jasiński

DODATKOWE PYTANIA, KOMENTARZE I UWAGI REDAKCYJNE

1. Na stronie 8 pojawia się stwierdzenie: „Wyniki badań optycznych wykazały skuteczność modulacji przerwy energetycznej poprzez sterowaniem koncentracją węgla w próbkach.”.
PYTANIE: Czy przeprowadzone były jakieś bezpośrednie pomiary zawartości węgla w takich warstwach? W szczególności dla bardzo cienkich warstw, atomowo-rozdzielcza mikroskopia elektronowa (np. aberration-corrected STEM) mogłaby pomóc stwierdzić czy i w jakiej koncentracji atomy węgla wbudowanych są do sieci BN?
2. **UWAGA:** Opis spektroskopii ramanowskiej (pierwsze 3 akapity i rysunek 13) zamieszczony na początku części 2.3.2 Nieelastyczne oddziaływanie światła z hBN powinien raczej znajdować się w rozdziale omawiającym metody badawcze.
3. Na stronie 59 pojawia się stwierdzenie: „Wytworzenie omowych kontaktów jest bardzo istotne z punktu widzenia minimalizacji ciepła wytwarzanego w urządzeniach elektronicznych.”
KOMENTARZ: Ilość wytwarzanego ciepła zależy od oporu kontaktu. Zatem, kontakty omowe o dużych oporach też są niepożądane.
4. **UWAGI REDAKCYJNE:**
 - Strona 14: Stwierdzenie „Wymienione cele adresują szerokie spektrum zagadnień” to kalka językowa.
 - Strona 29: Stwierdzenie „Komora wzrostowa jest następnie kompresowana do ciśnienia 4,0–5,5 Gpa...” to kalka językowa.
 - Strona 48: Zamiast „przewodnictwa elektryczne wzrosło” powinno być „przewodnictwo elektryczne wzrosło”.

- Strona 52: Zamiast „z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego¹⁶⁷.” powinno być „z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu tunelowego¹⁶⁷.”
- Strona 53: Stwierdzenie „dyskusja w literaturze jest mniej rozwinięta.” to kalka językowa.
- Strona 67: Zamiast „b) Zdjęcie porywy reaktora” powinno być „b) Zdjęcie pokrywy reaktora”.
- Strona 69: Zamiast „dla ścięcia podłoża” powinno być „dla ścięcia podłoża”.
- Strona 78: Stwierdzenie „w których zaimplementowano część lub wszystkie z opisanych tu metod.” to kalka językowa.
- Strona 93: Na rys. 68 zamiast oznaczenia „szafit” powinno być „szafir”.
- Strona 102: Zamiast „co pokazano Rys. 64 a).” Powinno być „co pokazano na Rys. 75 a).”.
- Strona 125: Zamiast „może być warstw” powinno być „może być badanie warstw”.
- Strona 132: Zamiast „rosną wraz z przykładowym” powinno być „rosną wraz z przykładowym”.
- Strona 139: Zamiast „wyznaczające punktów” powinno być „wyznaczające punkty”.
- Strona 142: Wydaje się, że podpis do rys. 115 jest błędny.