

Uniwersytet Warszawski



Wydział Fizyki
Instytut Fizyki Doświadczalnej

Modyfikacja strukturalnych i funkcjonalnych właściwości azotku boru z wykorzystaniem MOVPE

rozprawa doktorska

Jakub Iwański

Promotor pomocniczy: dr Mateusz Tokarczyk
Promotor: prof. dr hab. Andrzej Wysmołek

Warszawa 2026

*Moim Rodzicom, których trud, wsparcie i zaufanie pozwoliły
mi odnaleźć własną drogę i dojść nią do tego miejsca.*

Streszczenie

Warstwowy azotek boru należy do kluczowych materiałów współczesnych badań struktur dwuwymiarowych (2D). Jego atomowo gładka powierzchnia pozbawiona wiszących wiązań, bardzo szeroka przerwa energetyczna oraz doskonałe właściwości dielektryczne sprawiają, że od lat stanowi podstawowy element heterostruktur van der Waalsa jako warstwa izolująca oraz podłoże dla wzrostu innych materiałów 2D. Jednocześnie ostatnie badania nad azotkiem boru wskazują, że materiał ten może być traktowany nie tylko jako bierny komponent, lecz jako aktywna platforma do inżynierii właściwości strukturalnych i funkcjonalnych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie możliwości modyfikacji właściwości azotku boru otrzymywanego metodą epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE), ze szczególnym uwzględnieniem wpływu parametrów wzrostu na strukturę krystaliczną, środowisko defektowe, właściwości spinowe oraz przerwę energetyczną materiału. W pierwszej części pracy wykazano epitaksjalny charakter wzrostu BN na podłożach szafirowych, wskazując na kluczową rolę warstwy pośredniej g-C₃N₄ w przejściu od trójwymiarowej struktury podłoża do dwuwymiarowego materiału warstwowego przy zachowaniu relacji krystalograficznych. Następnie przeprowadzono szczegółową analizę wzrostu w reżimie flow modulation epitaxy, pokazując, że mechanizm ten łączy cechy ograniczeń kinetycznych reakcji oraz transportu masy. Na tej podstawie zaproponowano zestaw parametrów technologicznych prowadzących do otrzymywania warstw BN o możliwie najwyższej jakości strukturalnej i optycznej.

Kolejna część rozprawy poświęcona została badaniom politypizmu (polimorfizmu) występującego w azotku boru hodowanego metodą MOVPE. Wykazano, że luminescencja dimera C_BC_N może stanowić efektywne narzędzie identyfikacji lokalnego środowiska krystalicznego, umożliwiając ilościową analizę udziału faz heksagonalnej i romboedrycznej w warstwach epitaksjalnych. Pokazano również, że odpowiedni dobór parametrów wzrostu pozwala sterować proporcją między zawartością hBN i rBN, a także

przestrzennie definiować trójkątne domeny rBN w matrycy hBN. Dla takich domen zademonstrowano odpowiedź piezoelektryczną oraz możliwość uzyskania przeciwnie skierowanej polaryzacji elektrycznej w zależności od sekwencji ułożenia warstw ABC i CBA.

W dalszej części pracy zbadano możliwości sterowania właściwościami spinowymi epitaksjalnego azotku boru poprzez inżynierię defektów węglowych. Wykazano, że zmiana parametrów wzrostu w procesie MOVPE umożliwia generację zarówno grup defektów o spinie $S = \frac{1}{2}$, jak i pojedynczych centrów o spinie $S = 1$, co otwiera perspektywy zastosowań BN w technologiach kwantowych.

Kolejna część badań dotyczyła inżynierii przerwy energetycznej poprzez tworzenie stopów BN z glinem (BAlN). Zaproponowano efektywne protokoły wzrostu warstw BAlN metodą MOVPE oraz pokazano, że nawet niewielka koncentracja wbudowanego Al prowadzi do istotnej modyfikacji widma absorpcji, obejmującej zarówno zawężenie przerwy energetycznej, jak i zmianę charakteru przejść optycznych ze skośnego na prosty.

Uzyskane wyniki pokazują, że azotek boru może być traktowany jako materiał o właściwościach, które można projektować na poziomie struktury krystalicznej, koncentracji i rodzajów defektów, jak również składu stopowego. Rozprawa wyznacza tym samym spójną strategię inżynierii BN ważnych dla zastosowań w fotonice, elektronice 2D oraz szerzej w różnych technologiach kwantowych.

Abstract

Layered boron nitride is one of the key materials in contemporary research on two-dimensional (2D) systems. Its atomically smooth surface free of dangling bonds, very wide bandgap, and excellent dielectric properties have made it a fundamental component of van der Waals heterostructures for many years, serving both as an insulating layer and as a substrate for the growth of other 2D materials. At the same time, recent studies indicate that boron nitride should not be regarded solely as a passive component, but rather as an active platform for engineering structural and functional properties.

The aim of this doctoral dissertation was to investigate the possibilities of modifying the properties of boron nitride grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE), with particular emphasis on the influence of growth parameters on the crystal structure, defect environment, spin properties, and bandgap of the material. In the first part of the work, the epitaxial nature of BN growth on sapphire substrates was demonstrated, highlighting the crucial role of an intermediate g-C₃N₄ layer in enabling the transition from the three-dimensional structure of the substrate to a two-dimensional layered material while preserving crystallographic relationships. This was followed by a detailed analysis of growth in the flow modulation epitaxy regime, showing that the mechanism combines features of both reaction kinetics limitations and mass transport limitations. Based on this understanding, a set of technological parameters was proposed for achieving BN layers with the highest possible structural and optical quality.

The next part of the dissertation was devoted to the study of polytypism (polymorphism) in boron nitride grown by MOVPE. It was demonstrated that the luminescence of the C_BC_N dimer can serve as an effective probe of the local crystalline environment, enabling quantitative analysis of the relative contributions of hexagonal and rhombohedral phases in epitaxial layers. It was also shown that appropriate tuning of growth parameters allows control over the proportion of hBN and rBN, as well as spatial definition of triangular rBN domains embedded in an hBN matrix. For such domains, a piezoelectric response was demonstrated, along with the possibility of obtaining

oppositely oriented electric polarization depending on the stacking sequence of atomic layers, namely ABC or CBA.

In the subsequent part of the work, the possibility of controlling spin properties of epitaxial boron nitride through carbon defect engineering was investigated. It was shown that by modifying MOVPE growth parameters, it is possible to generate both ensembles of defects with spin $S = 1/2$ and individual centers with spin $S = 1$, which opens perspectives for applications of BN in quantum technologies.

The final part of the study focused on bandgap engineering through the formation of boron aluminum nitride alloys (BAIN). Efficient growth protocols for BAIN layers using MOVPE were proposed, and it was demonstrated that even a small concentration of incorporated aluminum leads to a significant modification of the absorption spectrum, including both bandgap narrowing and a change in the character of optical transitions from indirect to direct.

The obtained results demonstrate that boron nitride can be treated as a material whose properties can be deliberately engineered at the level of crystal structure, defect concentration and type, as well as alloy composition. This dissertation therefore establishes a coherent strategy for BN engineering, relevant for applications in photonics, 2D electronics, and more broadly in emerging quantum technologies.

Wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w pracy

MOVPE	Epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych (ang. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)
MOCVD	Osadzanie z fazy gazowej związków metaloorganicznych (ang. Metal Organic Chemical Vapor Deposition)
vdW	van der Waalsa – często w odniesieniu do materiałów dwuwymiarowych
2D	dwuwymiarowy (ang. two-dimensional) – w odniesieniu do wymiarowości materiału
3D	trójwymiarowy (ang. three-dimensional) – w odniesieniu do wymiarowości materiału
DUV	głęboki ultrafiolet (ang. deep UV)
hBN	heksagonalny azotek boru (ułożenie warstw atomowych typu AA')
bBN	bernalowski azotek boru (ułożenie warstw atomowych typu AB)
rBN	romboedryczny azotek boru (ułożenie warstw atomowych typu ABC)
TEB	trietylobor ($C_2H_5)_3B$)
TMAI	trimetyloglin ($(CH_3)_3Al$)
TMGa	trimetylogal ($(CH_3)_3Ga$)
CFG	tryb wzrostu ze stałym przepływem prekursorów przez reaktor (ang. Continous Flow Growth)
FME	pulsacyjny tryb wzrostu ze zmiennym przepływem prekursorów przez reaktor (ang. Flow-rate Modulation Epitaxy)
CGM	łączony tryb wzrostu polegający na następujących po sobie trybach CFG i FME (ang. Combined Growth Mode)
LALP	reżim wzrostu charakteryzujący się niskim przepływem amoniaku i niskim ciśnieniem (ang. Low Ammonia Low Pressure)
HAHP	reżim wzrostu charakteryzujący się wysokim przepływem amoniaku i wysokim ciśnieniem (ang. High Ammonia High Pressure)
AFM	mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)
PFM	mikroskopia piezoelektrycznej odpowiedzi (ang. Piezoelectric Force Microscopy)
KPFM	mikroskopia Kelvina (ang. Kelvin Probe Force Microscopy)
PL	fotoluminescencja (ang. Photoluminescence)
XRD	dyfrakcja rentgenowska (ang. X-Ray Diffraction)
FTIR	fourierowska spektroskopia w podczerwieni (ang. Fourier-transform Infrared Spectroscopy)
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy)
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy)
HRTEM	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. High-resolution Transmission Electron Microscopy)

EDX	spektroskopia dyspersji energii promieniowania X (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EELS	spektroskopia strat energii elektronów (ang. Electron Energy Loss Spectroscopy)
FIB	zogniskowana wiązka jonów (ang. Focused Ion Beam) – w odniesieniu do techniki trawienia wykorzystywanej w mikroskopii elektronowej
g-C ₃ N ₄	grafityczny azotek węgla
FFT	szybka transformata Fouriera (ang. Fast Fourier Transform)
ZPL	linia zerofononowa (ang. Zero-phonon line)
DFT	teoria funkcjonału gęstości (ang. Density Functional Theory)
EPR	elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. Electron Paramagnetic Resonance)
ODMR	optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ang. Optically Detected Magnetic Resonance)
XPS	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
SIMS	spektrometria jonów wtórnych (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry)

Spis treści

Wstęp autorski	1
1. Wprowadzenie i cel pracy	4
1.1. Wpływ struktury krystalicznej na własności azotku boru.....	11
1.2. Defekty o niezerowym spinie.....	16
1.3. Sterowanie przerwą energetyczną.....	19
2. Wzrost materiałów metodą MOVPE	26
2.1. Podstawowe zasady epitaksji MOVPE	26
2.2. Układ MOVPE stosowany w niniejszej pracy	38
2.3. Metoda MOVPE w kontekście wzrostu azotku boru	45
3. Techniki charakteryzacji struktury i własności fizycznych.....	53
3.1. Rentgenowskie metody dyfraktometryczne	53
3.1.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	55
3.1.2. Reflektometria rentgenowska (XRR)	57
3.2. Mikroskopia sił atomowych (AFM).....	59
3.2.1. Mikroskopia odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM)	63
3.2.2. Mikroskopia Kelvina (KPFM)	65
3.2.3. Ilościowa nanomechanika metodą PeakForce (PeakForce QNM).....	66
3.3. Metody spektroskopii optycznej	67
3.3.1. Fotoluminescencja (PL)	68
3.3.2. Spektroskopia ramanowska.....	71
3.3.3. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR)	74
3.3.4. Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS	78
3.4. Mikroskopia elektronowa.....	80
3.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	81
3.4.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	84
3.4.3. Katodoluminescencja (CL)	87
3.4.4. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania X (EDX).....	89
3.4.5. Spektroskopia strat energii elektronów (EELS)	91
3.5. Metody spektroskopii powierzchniowej i chemicznej	93
3.5.1. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS).....	93
3.5.2. Spektrometria jonów wtórnych (SIMS)	95
3.6. Metody rezonansowe	97
3.6.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).....	97
3.6.2. Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ODMR)	99
4. Epitaksjalny wzrost azotku boru na podłożach szafirowych	101
4.1. Mechanizm wzrostu w trybie FME	124

5. Sterowanie politypem warstwowego azotku boru w procesie MOVPE	157
5.1. Identyfikacja politypów warstwowego BN	157
5.2. Parametry wzrostu determinujące powstawanie hBN i rBN	173
5.3. Tworzenie domen rBN w macierzy hBN	191
6. Defekty o niezerowym spinie w azotku boru.....	228
7. Modyfikacja przerwy energetycznej azotku boru poprzez tworzenie stopów z glinem	250
8. Podsumowanie	296
Podziękowania	299
Dorobek naukowy autora	302
Bibliografia.....	311

Wstęp autorski

Niniejsza rozprawa doktorska została zaprojektowana jako praca o charakterze monograficznym, poświęcona badaniu możliwości modyfikacji wybranych właściwości azotku boru wytwarzanego metodą epitaksji z fazy gazowej z udziałem związków metaloorganicznych (MOVPE). Jej celem nie jest wyłącznie przedstawienie wyników badań eksperymentalnych, lecz również możliwie jasne i spójne wyjaśnienie mechanizmów fizycznych i technologicznych, które stoją za obserwowanymi zjawiskami. Z tego względu praca została napisana z myślą nie tylko o wąskim gronie specjalistów, lecz także o czytelnikach, którzy chcieliby zapoznać się z tematyką azotku boru oraz nowoczesnych technik jego wzrostu i charakteryzacji w sposób uporządkowany i przystępny.

Punktem wyjścia rozprawy jest ogólne wprowadzenie do problematyki azotku boru jako materiału o wyjątkowych własnościach strukturalnych, optycznych i elektronowych, a także rosnącym znaczeniu aplikacyjnym. W tej części zarysowany zostaje szeroki kontekst badań nad materiałami warstwowymi i azotkami oraz przedstawione są podstawowe informacje niezbędne do zrozumienia dalszych rozważań. Na tym tle sformułowany zostaje główny cel rozprawy oraz hipoteza badawcza, zgodnie z którą własności azotku boru mogą być w sposób kontrolowany modyfikowane poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu MOVPE oraz projektowanie struktury materiału na poziomie krystalicznym i chemicznym.

Kolejnym elementem pracy jest przegląd literatury, skoncentrowany na zagadnieniach bezpośrednio związanych z tematyką badań prowadzonych w ramach rozprawy. Szczególną uwagę poświęcono tu problemom takim jak wzrost epitaksjalny, w tym wpływanie na polityp warstwowego azotku boru, inżynieria przerwy energetycznej, a także tworzenie i stabilizacja centrów defektowych o niezerowym spinie, istotnych z punktu widzenia zastosowań optoelektronicznych i kwantowych, w tym emiterów promieniowania w zakresie głębokiego ultrafioletu. Przegląd ten nie ma

charakteru kompletnego zestawienia literatury, lecz stanowi selektywny wybór prac kluczowych dla zrozumienia podejmowanych w dalszej części zagadnień.

Istotną część rozprawy stanowią rozdziały poświęcone aspektom metodologicznym. Obejmują one zarówno opis technologii MOVPE jako narzędzia syntezy badanych struktur, jak i zestaw technik pomiarowych wykorzystanych do ich charakteryzacji. Celem tej części jest zapewnienie czytelnikowi spójnego obrazu stosowanych metod oraz jasne oddzielenie opisu aparatury i procedur pomiarowych od interpretacji wyników przedstawianych w dalszych rozdziałach.

Główna część rozprawy składa się z kilku rozdziałów badawczych, z których każdy poświęcony jest odrębnemu, choć wzajemnie powiązanemu problemowi naukowemu. Przedstawione są w nich wyniki eksperymentów, ich analiza oraz dyskusja, zakończone wnioskami cząstkowymi. Taka struktura rozdziałów celowo nawiązuje do formy artykułu naukowego, co ma ułatwić czytelnikowi śledzenie narracji oraz interpretację uzyskanych rezultatów.

Badania zaprezentowane w niniejszej rozprawie miały w przeważającej mierze charakter zespołowy i były realizowane we współpracy z wieloma osobami oraz przy wykorzystaniu infrastruktury badawczej różnych laboratoriów. Żaden z przedstawionych tematów nie był realizowany w pełni jednoosobowo. Z tego względu na zakończenie każdego rozdziału badawczego zamieszczono krótkie podziękowania, w których wskazany został wkład poszczególnych współpracowników w realizację omawianych badań. Takie rozwiązanie ma na celu transparentne przedstawienie charakteru współpracy oraz jasno określenie zakresu odpowiedzialności za poszczególne elementy pracy.

Jednocześnie spoiwem łączącym wszystkie rozdziały jest całościowe spojrzenie na podejmowane zagadnienia badawcze, obejmujące projektowanie eksperymentów, dobór metod badawczych oraz interpretację wyników w szerokim kontekście fizycznym i technologicznym. Kluczowym elementem tej pracy jest integracja danych pochodzących z różnych technik eksperymentalnych w jedną, spójną narrację,

pozwalającą na zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska.

Cała rozprawa została napisana w pierwszej osobie liczby mnogiej, niezależnie od stopnia indywidualnego lub zespołowego charakteru poszczególnych działań badawczych. Taki sposób narracji jest powszechnie stosowany w literaturze naukowej, w tym w wiodących czasopismach międzynarodowych i odzwierciedla kolektywny charakter współczesnych badań naukowych.

Mam nadzieję, że zaproponowana struktura pracy oraz przyjęty sposób prezentacji wyników uczynią niniejszą rozprawę nie tylko rzetelnym opracowaniem naukowym, lecz również użytecznym przewodnikiem po zagadnieniach związanych z technologią MOVPE oraz fizyką i chemią azotku boru.

1. Wprowadzenie i cel pracy

Początków niniejszej rozprawy doktorskiej należy szukać w projekcie doktorskim podsumowanym pracą zatytułowaną *Development and Applications of Mesoscopic Hall Microprobes* (pol. Opracowanie i zastosowania mezoskopowych mikrosond Halla) [1]. Badania te koncentrowały się na zagadnieniach precyzyjnej magnetometrii oraz wykorzystaniu efektu Halla do detekcji pól magnetycznych z wysoką rozdzielczością przestrzenną.

Obrona wspomnianej rozprawy zbiegła się w czasie z publikacją wyników badań, które z perspektywy pierwotnego projektu mogłyby zostać uznane za temat poboczny. Choć również wykorzystywały one efekt Halla, nie znalazły się ostatecznie w treści tamtej pracy doktorskiej. Z dzisiejszego punktu widzenia właśnie ten wątek okazał się jednak mieć kluczowe znaczenie dla dalszego kierunku badań autora.

Mowa tu o przełomowej pracy Konstantina Novoselova, jego promotora Andre Geima i innych współpracowników, opublikowanej w 2004 roku w czasopiśmie *Science*, dotyczącej wpływu pola elektrycznego na własności atomowo cienkich warstw grafenu [2]. Publikacja ta zapoczątkowała nowy rozdział w badaniach materiałów dwuwymiarowych, ukazując, że pojedyncza warstwa atomowa materiału może być stabilna i co jeszcze ważniejsze, że redukcja wymiarowości materiału do skali atomowej prowadzi do jakościowo nowych zjawisk fizycznych oraz otwiera drogę do ich świadomego sterowania.

Niedługo po ukazaniu się wspomnianej pracy istotne grono naukowców na całym świecie podjęło się odkrywania kolejnych unikatowych własności grafenu. Stosunkowo szybko zauważono, że elektrony w grafenie zachowują się jak bezmasowe fermiony Diraca [3–6]. To z kolei przekłada się na cały szereg egzotycznych właściwości materiału. Chodzi tu między innymi o bardzo wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne, bardzo wysoką ruchliwość elektronów i możliwość badania efektów relatywistycznych [7–18]. Co więcej, struktura grafenu okazała się bardzo wytrzymała mechanicznie, istotnie przewyższając znane dotąd materiały [19,20]. Wszystkie te

niecodzienne odkrycia rozbudziły wyobraźnię nie tylko naukowców, ale także przedstawicieli przemysłu i polityków. To z kolei doprowadziło do podjęcia niespotykanej wcześniej w Unii Europejskiej inicjatywy naukowej *Graphene Flagship* o budżecie sięgającym miliarda euro [21]. Równolegle Konstantin Novoselov wraz ze swoim promotorem Andre Geimem otrzymali Nagrodę Nobla [22].

To wszystko podkreśla wagę odkrycia noblistów oraz pokazuje, jak duże oczekiwania i nadzieje społeczeństwa wytworzyły badania nad grafenem. Obecnie grono osób ma wątpliwości, czy zostały one spełnione, zderzając obiecywaną wszechobecność grafenu z bieżącymi realiami. Niemniej jednak należy zauważyć, że badania nad grafenem miały jeszcze inną, niemniej ważną rolę. Skierowały one uwagę społeczności naukowej w stronę materiałów warstwowych.

Materiały warstwowe to materiały, w których atomy związane są silnym wiązaniem kowalencyjnym w płaszczyźnie warstwy atomowej oraz słabym wiązaniem van der Waalsa w kierunku prostopadłym do niej. Powoduje to dużą anizotropowość, w szczególności istotne ograniczenie ruchu w jednym wymiarze. Z tego też powodu materiały te często nazywane są również materiałami van der Waalsa (vdW) lub materiałami dwuwymiarowymi (2D) niezależnie od swojej grubości. Materiały te w formie objętościowej są znane od dawna. Ze względu na słabe oddziaływanie między kolejnymi płaszczyznami atomowymi można je łatwo złuszczać, rozwarstwiać. Na tej własności opierało się wiele ich zastosowań. Najprostszy i najbardziej popularny z nich jest grafitowy ołówek, który podczas pisania pozostawia na papierze płatki warstw atomowych węgla. Innym bardzo popularnym wykorzystaniem wielu materiałów 2D są smary (np. disiarczek molibdenu, disiarczek wolframu, grafit, azotek boru) czy nawet kosmetyki (np. azotek boru) [23–35].

Odkrycia dokonywane na grafenie na początku XXI wieku zmotywowały naukowców do dogłębnego zrozumienia własności innych materiałów 2D, które wykraczałyby poza ich przydatność jako składnik smarów. Wtedy też okazało się, że w świecie materiałów warstwowych można znaleźć wiele analogii do tego, co jest dobrze

znane ze świata konwencjonalnych materiałów z silnymi wiązaniami kowalencyjnymi we wszystkich trzech kierunkach. Jako przykłady analogów metali można podać grafen, będący półmetalem Diraca czy bizmuten (pojedyncza warstwa atomowa bizmutu) – półmetal Weyla [36,37]. W przypadku półprzewodników klasycznymi reprezentantami są dichalkogenki metali przejściowych, np. MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 lub też czarny fosfor [38–42]. Natomiast jako odpowiedniki izolatorów często przywoływane są azotek boru czy tritlenek molibdenu [43–45]. Oprócz typowego dla fizyki ciała stałego podziału ze względu na własności elektronowe w świecie materiałów 2D możliwa jest klasyfikacja również ze względu na inne własności, np. magnetyczne. Jednymi z bardziej popularnych warstwowych materiałów ferromagnetycznych są CrI_3 lub CrBr_3 , a antyferromagnetycznych MnPS_3 lub MnPSe_3 [46–55]. Co ciekawe, materiały warstwowe mogą istotnie zmieniać swoje własności w zależności od liczby warstw atomowych. W szczególności jest to obserwowane dla szerokości przerwy energetycznej. Dla czarnego fosforu może się ona zmieniać od 0,3 eV dla materiału objętościowego aż do 1,66 eV dla pojedynczej warstwy atomowej [56,57]. Z kolei dla dichalkogenków metali przejściowych często wraz ze zmniejszaniem grubości obserwuje się wzrost intensywności emisji ekscytonowej, co wynika ze zmiany charakteru przerwy energetycznej ze skośnej na prostą [58–60]. Istotnym elementem badań nad materiałami vdW wynikającym ze słabego oddziaływania między kolejnymi warstwami atomowymi jest łatwość układania ich w stosy, tzw. heterostrukтуры van der Waalsa. W ten sposób możliwe jest łączenie materiałów o diametralnie różnych własnościach, tworząc w ten sposób niczym z klocków nanoLego struktury niedostępne dla konwencjonalnych materiałów 3D, na przykład atomowo cienkie tranzystory [61–64]. Taki kierunek badań wydaje się być w szczególności atrakcyjny ze względu na postępującą miniaturyzację, która wymaga jednoczesnego zwiększania wydajności. Oba te elementy mogą być zapewnione przez materiały warstwowe.

Ważnym elementem wielu struktur vdW jest azotek boru. Azotek boru jest atomowo płaskim materiałem o strukturze podobnej do grafitu z atomami układającymi się w heksagony w obrębie warstwy atomowej [65]. Jednak zamiast atomów węgla zawiera

naprzemiennie wbudowane w sieć krystaliczną atomy boru i azotu. Bor i azot sąsiadują z węglem w układzie okresowym pierwiastków chemicznych. Ze względu na podobieństwa struktury, azotek boru jest również nazywany białym grafenem. Zatem wydawać by się mogło, że materiały te powinny mieć zbliżone własności. Rzeczywistość jest jednak inna. Podczas gdy grafen jest półmetalem, azotek boru jest najbardziej popularnym wśród materiałów 2D izolatorem o przerwie energetycznej około 6 eV [66,67]. To właśnie własności izolacyjne wraz z atomowo płaską strukturą krystaliczną bez żadnych wiązań w kierunku prostopadłym do powierzchni sprawiły, że azotek boru jest często stosowany jako podłoże dla innych materiałów warstwowych i ich heterostruktur [68–73]. Jest bowiem bardzo skuteczny w ekranowaniu niejednorodności pól elektrycznych obecnych na powierzchni popularnych podłoży, np. Si/SiO₂. Wiele bijących wszelkie rekordy własności materiałowych grafenu było zmierzone dla grafenowych płatków odłożonych na azotek boru [16,74,75]. Bardzo duża szerokość przerwy energetycznej azotku boru sprawiła, że jest on również często wykorzystywany jako przekładka między kolejnymi materiałami, prowadząc do pogłębienia wiedzy z zakresu zjawisk związanych z transferem energii i nośników [76–80]. Oprócz tego, ze względu na silne wiązanie z azotem podobnie jak inne azotki, tak też azotek boru jest bardzo wytrzymały mechanicznie i odporny na niekorzystne warunki zewnętrzne [81–83]. Zatem zabezpieczając strukturę warstwą azotkiem boru, możliwe jest wydłużenie jej żywotności przy jednoczesnej poprawie własności ze względu na ekranowanie otoczenia [84–86]. Drugi z tych efektów jest szczególnie zauważalny w przypadku spektralnego zawężania się linii ekscytonowych w pomiarach fotoluminescencji dichalkogenków metali przejściowych [87,88].

Azotek boru jest również łączony z klasycznymi materiałami 3D. Często wykorzystywany jest jako warstwa pośrednia w zdalnej epitaksji (ang. remote epitaxy) [89–93]. Zastosowanie cienkiej, o grubości pojedynczych nanometrów warstwy azotku boru na interfejsie między podłożem (zazwyczaj szafirowym) a hodowaną strukturą ma niebagatelne znaczenie. Przede wszystkim warstwa jest na tyle cienka, że rosnąca na niej struktura wciąż odtwarza ułożenie krystalograficzne podłoża, ale jednocześnie jest na tyle

gruba, że oddziela ją od wiązań wiszących na powierzchni podłoża. W konsekwencji powstała struktura zawiera mniej defektów i ma lepszą jakość strukturalną. Co jeszcze ważniejsze w kontekście zastosowań przyszłości, warstwa azotku boru może pełnić rolę warstwy ofiarnej (ang. sacrificial layer), która ze względu na spajające ją słabe wiązania van der Waalsa umożliwia oderwanie całej struktury od podłoża. Dzięki temu możliwe jest przeniesienie jej na elastyczne podłoże, co miałyby prowadzić do powstania giętkich ekranów LED [93].

Wiele z przywołanych zastosowań azotku boru pokazuje, że jest on istotnym elementem wielu współczesnych badań w fizyce ciała stałego. Jednocześnie jest na tyle ciekawym materiałem, że w ostatnich latach coraz częściej nie jest jedynie elementem, lecz głównym ich obiektem. Prawdziwym kamieniem milowym w badaniach nad warstwowym azotkiem boru była praca autorstwa japońskiego zespołu Watanabe, Taniguchi, Kanda opublikowana w *Nature Materials* w 2004 roku [67]. Autorzy tej ważnej pracy zademonstrowali superintensywną katodoluminescencję z maksimum w 215 nm (5,765 eV), która przewyższała tę dla diamentu o 3 rzędy wielkości. Pokazali również laserowanie dla tej samej długości fali. Wagę tego odkrycia uwypukla fakt, że wydajna emisja światła w zakresie głębokiego ultrafioletu (DUV: 200-280 nm, 4,43-6,2 eV) jest dużą rzadkością. Przywołane wyniki miały być silnym dowodem na to, że azotek boru jest materiałem o prostej przerwie energetycznej. Jednak zakończenie debaty o naturze przerwy energetycznej przyszło dopiero w 2016 roku wraz z kolejną przełomową pracą autorstwa Cassabois, Valvin, Gil o mocno sugestywnym tytule *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor* [66]. Wspomniany zespół z Montpellier wykazał, że silna emisja w 215 nm wcale nie pochodzi od prostego przejścia między pasmami, lecz jest poprzedzona kolejnymi pikami. Natomiast odległości między nimi można przypisać do energii kolejnych fononów z okolic punktu T strefy Brillouina. W ten sposób zostało pokazane, że w przypadku azotku boru mamy do czynienia z rekombinacją wspomaganą fononami (ang. phonon-assisted recombination) wynikającą z silnego sprzężenia elektron-fonon. Z kolei powstający ekscyton jest bardzo silnie związany, co sugeruje dużą wartość energii wiązania sięgająca

nawet 130-730 meV [66,67,94]. Dodając do tego płaską dyspersję pasm wzdłuż wektora **KM** strefy Brillouina, która daje dużą gęstość stanów elektronowych i gigantyczną siłę oscylatora przejść, azotek boru osiąga wysoką wydajność kwantową emisji ~50% [94–96]. Wartość ta jest porównywalna z wydajnością ZnO o prostej przerwie energetycznej [94,97,98]. Nic więc dziwnego, że część środowiska naukowego traktowała azotek boru jako materiał o prostej przerwie energetycznej. Jednocześnie niecodzienne własności emisyjne w zakresie głębokiego ultrafioletu wskazują na duży potencjał w zastosowaniach optoelektronicznych. Wytworzenie wydajnego półprzewodnikowego źródła światła stanowi dużą potrzebę ze względu na możliwość skutecznej dezynfekcji i sterylizacji na skutek niszczenia DNA mikroorganizmów [99,100]. Obecnie wydajność istniejących urządzeń na bazie azotku glinu nie przekracza pojedynczych procentów [101].

Kolejnym zwrotem w badaniach nad azotkiem boru było odkrycie emisji jednofotonowej z defektu w azotku boru przez Trana i in. [102]. Co istotne, defekty te charakteryzują się wąskimi i bardzo intensywnymi liniami emisyjnymi zarówno w temperaturach kriogenicznych jak i w temperaturze pokojowej. Cecha ta jest bardzo rzadka i daje azotkowi boru dużą przewagę nad innymi materiałami. Dużą zaletą jest również szeroka przerwa energetyczna. Pojawienie się energetycznych stanów defektowych w obszarze pasma wzbronionego może prowadzić do emisji w szerokim zakresie spektralnym. W przypadku azotku boru pojawiło się wiele doniesień o defektowej emisji jednofotonowej, która przypadała na zakres od podczerwieni do ultrafioletu [103–114]. Przywołane własności dają perspektywę na zastosowanie w szeregu kluczowych technologiach przyszłości, m.in. czujnikach kwantowych, kwantowej dystrybucji klucza, obliczeniach kwantowych, pamięci kwantowej [115–118]. Duży potencjał w tej dziedzinie dostrzegła chociażby Niemiecka Agencja Kosmiczna, która prowadzi badania nad wykorzystaniem kwantowych własności azotku boru w przestrzeni kosmicznej [119].

Inną ważną odnogą badań nad azotkiem boru jest detekcja neutronów. Neutrony są neutralnymi elektrycznie cząstkami, które w małym stopniu oddziałują z otoczeniem. W konsekwencji trudne jest ich wykrycie. Dopiero z czasem nauczyliśmy się je wykrywać w sposób pośredni poprzez reakcje jądrowe. W tym kontekście istotne jest posiadanie jąder atomowych, które efektywnie wychwytyją neutrony. Często stosuje się ciężkie pierwiastki promieniotwórcze. Jednak okazuje się, że izotop ^{10}B jest pierwiastkiem o jednym z największych znanych naturze przekrojów czynnych na wychwyt neutronów termicznych [120–123]. W wyniku reakcji z neutronem ^{10}B rozpada się na ^7Li oraz cząstkę α [123,124]. Jednocześnie, co jest jego dużą zaletą, jest bezpieczny dla środowiska. Mając na uwadze fakt, że naturalny azotek boru składa się w 80% z ^{11}B i 20% z ^{10}B , możliwe staje się stworzenie detektora neutronów termicznych na bazie azotku boru. Produkty reakcji jądrowej (^7Li , cząstki α) posiadają dużą energię kinetyczną, tworząc wolne elektrony i dziury. Te z kolei mogą dawać sygnał elektryczny. Bazujący na tych zjawiskach detektor jest detektorem konwersji bezpośredniej, tzn. cały proces zachodzi w obrębie jednego materiału. W związku z tym możliwe jest osiągnięcie znacząco większej efektywności wykrywania neutronów względem powszechniej stosowanych detektorów konwersji niebezpośredniej [125,126]. Jeszcze większą wydajność można otrzymać w sytuacji, gdy azotek boru jest wzbogacony izotopowo, poprawiając stosunek zawartości ^{10}B do ^{11}B [127].

Choć azotek boru został po raz pierwszy zsyntetyzowany już w 1842 roku przez Henriego Balmaina [128], dopiero w ciągu ostatnich dwóch dekad stał się przedmiotem intensywnych i wielokierunkowych badań. W tym okresie ujawniono szereg jego nieoczywistych własności, które istotnie poszerzyły zakres potencjalnych zastosowań tego materiału. Nawet ograniczając się do wybranych przykładów, można stwierdzić, że azotek boru zajmuje dziś istotne miejsce na styku wielu obszarów nauki, od fizyki ciała stałego, przez chemię materiałów, aż po inżynierię nanostruktur. Paradoksalnie, właśnie ta różnorodność badań i bogactwo poznanych własności mogą prowadzić do przekonania, że kluczowe aspekty fizyki azotku boru zostały już w dużej mierze rozpoznane. W naturalny sposób rodzi się jednak pytanie, czy obecny stan wiedzy rzeczywiście

wyczerpuje możliwości tego materiału. Alternatywnie można go postrzegać jako punkt wyjścia do kolejnego etapu badań, w którym azotek boru przestaje być jedynie obiektem obserwacji, a staje się materiałem o własnościach możliwych do świadomego i kontrolowanego kształtowania. W tym kontekście zasadnicze stają się pytania o zakres i granice modyfikacji jego właściwości.

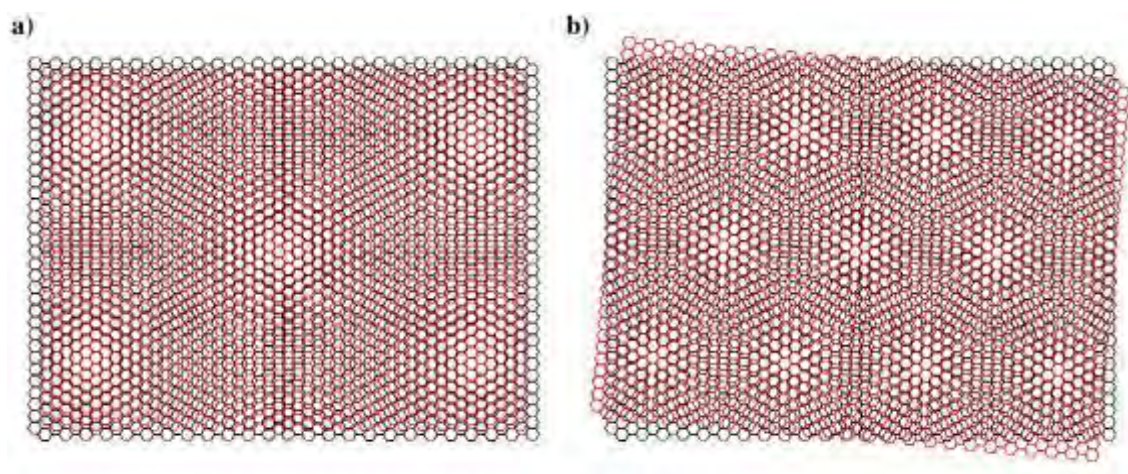
- Na ile jest to możliwe poprzez odpowiednie projektowanie procesu wzrostu i struktury azotku boru?
- Czy ingerencja w skład, strukturę krystaliczną lub środowisko defektowe pozwala na uzyskanie nowych, funkcjonalnych cech, wykraczających poza te znane dla materiału w jego naturalnej postaci?
- Wreszcie, czy azotek boru może być traktowany jako platforma umożliwiająca inżynierię własności pod kątem konkretnych zastosowań, czy też jego potencjał pozostaje zasadniczo ograniczony przez jego cechy fizykochemiczne?

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest systematyczna analiza powyższych zagadnień poprzez badanie możliwości kontrolowanego modyfikowania wybranych własności azotku boru w procesie epitaksjalnego wzrostu metodą MOVPE. Praca ta ma na celu nie tylko identyfikację mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zmiany własności materiału, lecz także ocenę stopnia, w jakim możliwe jest ich świadome projektowanie w oparciu o parametry technologiczne i strukturalne.

1.1. Wpływ struktury krystalicznej na własności azotku boru

Jedną z cech charakterystycznych materiałów vdW jest łatwość układania kolejnych warstw atomowych jedna na drugiej. We wcześniejszej części pracy własność ta została przywołana w kontekście tworzenia struktur nanoLego opartych na łączeniu warstw materiałów warstwowych (klocków) o różnych własnościach (kolorach klocków). Niewątpliwie możliwe jest budowanie w ten sposób niecodziennych i różnorodnych struktur (budowli). Jednak okazuje się, że budowanie struktur z materiałów 2D ma dużo więcej możliwości niż budowanie z tradycyjnych klocków Lego. Materiały 2D w odróżnieniu od klocków można układać jeden na drugim pod dowolnym kątem. To

sprawia, że kolejne warstwy atomowe nie są względem siebie wyrównane. Jest to unikatowa cecha materiałów 2D. W wyniku nieidealnego nakładania się dwóch periodycznych sieci krystalicznych powstają wzory moiré. Przykład takiego wzoru powstałego z nałożenia na siebie dwóch sieci heksagonalnych został przedstawiony na Rys. 1.1. Obserwowany efekt jest czysto geometryczny. Wprowadza jednak dodatkową periodyczność, co ma duży wpływ na obserwowane zjawiska fizyczne. Szczególnie interesujące dla środowiska naukowego jest to, w jaki sposób kąt między skręconymi warstwami wpływa na generowanie różnych efektów fizycznych. Powstałe zainteresowanie było na tyle duże, że doprowadziło do powstania nowej dziedziny nauki – twistroniki. W przypadku niektórych struktur 2D powstające efekty są na tyle unikatowe i przełomowe, że odpowiadające im kąty skręcenia określa się mianem magicznych. Dotychczas wykazano, że kąt skręcenia pozwala na uzyskanie i modyfikację szerokiego spektrum właściwości w tym między innymi nadprzewodnictwa [129–132], orbitalnego ferromagnetyzmu [129,133], ekscytonów moiré [134–139], anomального kwantowego efektu Halla [140,141], fotoluminescencji ekscytonów wewnątrz- i międzywarstwowych [142–146], modów ramanowskich [147–150], motyli Hofstadtera [151], jednowymiarowych kanałów topologicznych [152], fraktalnego kwantowego efektu Halla [151,153] oraz wielu innych.



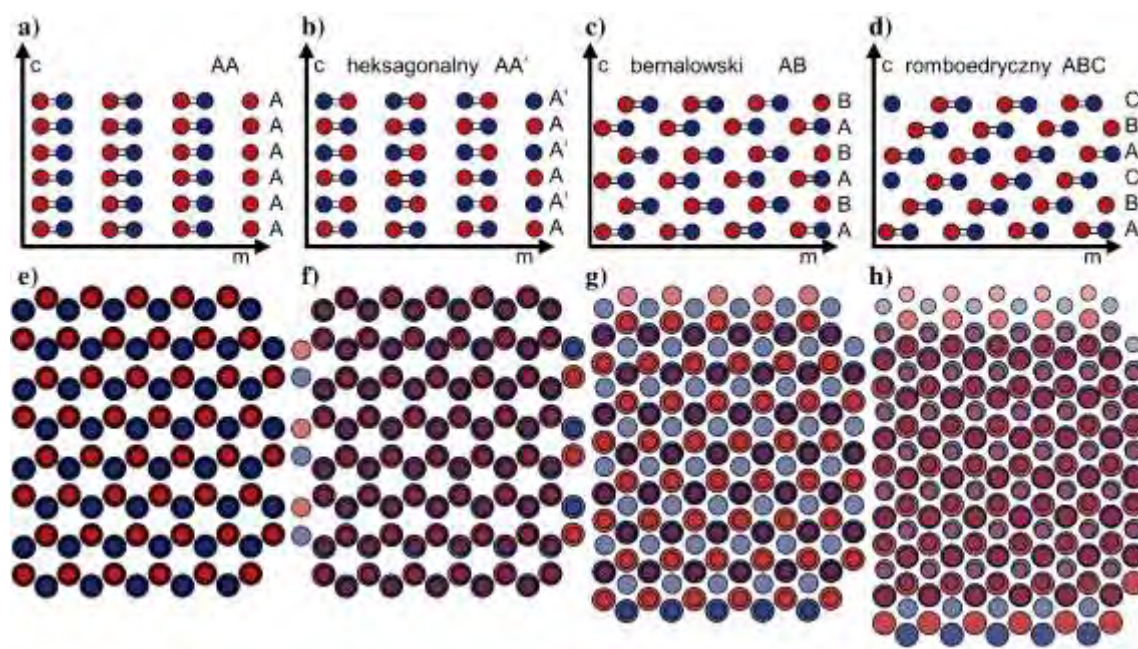
Rys. 1.1 Wzory moiré powstające w wyniku nałożenia na siebie dwóch sieci heksagonalnych. a) Sieci są tak samo zorientowane, ale stała sieci czerwonej jest o 5% mniejsza od czarnej. b) Sieci mają takie same stałe sieci, ale czerwona sieć jest skręcona o 5° względem czarnej.

Omawiane własności zostały zademonstrowane na mechanicznie zbudowanych strukturach. Jednak w naturze zazwyczaj nie obserwuje się w materiałach 2D dowolnie zorientowanych warstw atomowych. Ich wzajemne ułożenie wynika z minimalizacji energii kryształu. Jednocześnie nie oznacza to, że dostępne jest tylko jedno ułożenie. W przypadku wielu materiałów vdW obserwuje się kilka stabilnych konfiguracji [154–158]. Różnią się one przesunięciem i skręceniem kolejnych warstw atomowych. Nazywane są one odmianami polimorficznymi materiału lub bardziej potocznie politypami.

Azotek boru również wykazuje polimorfizm. Najczęściej spotykane politypy zostały zaprezentowane na Rys. 1.2, który przedstawia rzut struktury krystalicznej na płaszczyznę a , tj. $(2\bar{1}\bar{1}0)$ (Rys. 1.2a-d)) oraz płaszczyznę c , tj. (0001) (Rys. 1.2e-h)). Najprostszym do wyobrażenia politypem jest ten przedstawiony na Rys. 1.2a), e). Składa się z ułożonych w stos warstw idealnie jedna nad drugą. O takim ułożeniu mówi się, że jest typu AA, co sugeruje, że każda kolejna warstwa atomowa jest dokładnie taka sama. W tym przypadku atomy boru oraz azotu znajdują się nad atomami tego samego rodzaju. To sprawia, że energia formacji tego politypu jest stosunkowo wysoka, a co za tym idzie azotek boru o ułożeniu AA nie powinien być stabilny [159,160]. Jednak okazuje się, że odpowiednio dobierając parametry wzrostu, możliwe jest otrzymanie jej eksperymentalnie [161,162]. Istotnym czynnikiem jest zastosowanie azotku galu jako podłoża.

Najbardziej popularnym politypem jest heksagonalny azotek boru (hBN, Rys. 1.2b), f)). Warstwy atomowe w tym politypie są ułożone jedna nad drugą, ale jednocześnie są skręcone względem siebie o 60° [159,160]. Prowadzi to do sytuacji, w której nad i pod wszystkimi atomami boru znajduje się atom azotu i odwrotnie. Takie wzajemne ułożenie warstw atomowych często jest nazywane ułożeniem AA', co sugeruje brak przesunięcia (ta sama litera) przy jednoczesnym skręceniu (prim). Obliczenia teoretyczne sugerują, że hBN wykazuje najniższą energię formacji [159,160]. W związku z tym najłatwiej go otrzymać, wykorzystując metody wzrostu kryształów

objętościowych. Techniki te polegają typowo na rozpuszczaniu w wysokiej temperaturze w metalach związków azotu i boru a następnie krystalizacji azotku boru podczas chłodzenia mieszaniny [163–166]. W istotnej większości publikacji naukowych, w których wykorzystywany jest azotek boru, materiał został otrzymany właśnie w ten sposób. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że porównywalnie niską energię formacji wykazują również pozostałe dwa politypy azotku boru [160].



Rys. 1.2 Schematyczne przedstawienie politypów występujących w azotku boru. a)-d) Widok z boku na płaszczyznę a ($2\bar{1}10$) oraz e)-h) widok z góry na płaszczyznę c (0001). Czerwone koła symbolizują atomy boru, zaś niebieskie – azotu. W celu rozróżnienia kół należących do danej warstwy atomowej na e)-h) koła w kolejnych warstwach atomowych są coraz mniejsze oraz wypełnienie coraz bardziej przezroczyste.

Bernalowski azotek boru (bBN, Rys. 1.2c, g)) oraz romboedryczny azotek boru (rBN, Rys. 1.2d, h)) są politypami, w których nie obserwuje się skreń kolejnych warstw atomowych, lecz translację o długość wiązania bor-azot wzdłuż jego kierunku. To sprawia, że atomy boru i azotu znajdują się również w środkach heksagonalnych pierścieni. W związku z tym te dwa politypy są nierozróżnialne w rzucie z góry (Rys. 1.2g, h)). Różnicę można natomiast zobaczyć przy rzucie od boku (Rys. 1.2c, d)). W bBN przesunięta jest co druga warstwa atomowa, tworząc ułożenie AB. Z kolei w rBN oprócz drugiej warstwy atomowej przesunięciu ulega również trzecia, dając ułożenie ABC. Zmiana litery w tym sposobie nazewnictwa ma właśnie sugerować translację.

Wszystkie trzy stabilne politypy (hBN, bBN, rBN) wykazują podobne własności fizyczne. Są bardzo trwałymi, atomowo płaskimi izolatorami o skośnej przerwie energetycznej o wartości około 6 eV [66,167–169]. W związku z tym w kontekście wielu badań wykorzystujących azotek boru jako element heterostruktury van der Waalsa nie ma dużego znaczenia, który z politypów zostanie użyty. Jednak otrzymanie innych poza hBN politypów ma ogromne znaczenie z perspektywy badań nad samym azotkiem boru. Wynika to z faktu, że bBN oraz rBN w przeciwieństwie do hBN nie posiadają środka symetrii - są niecentrosymetryczne. Obniżenie symetrii kryształu indukuje powstanie efektów fizycznych niedostępnych dla hBN. Mowa tu o możliwości generowania pól elektrycznych w ramach efektów piezo- i ferroelektrycznego [170–174]. Oprócz tego obserwowane są optyczne zjawiska nieliniowe, np. generacja drugiej harmonicznej (SHG, ang. second harmonic generation) [175,176], czy odwrotny proces spontanicznej parametrycznej konwersji w dół (SPDC, ang. spontaneous parametric down-conversion) dającej parę fotonów splątanych [177]. Zatem w przypadku niecentrosymetrycznych politypów azotku boru oprócz wszystkich omawianych we wprowadzeniu cech możliwe jest badanie dodatkowych, nietuzinkowych efektów fizycznych. Tworzy to wiele wizji kolejnych zastosowań przyszłości i tym samym coraz większe zainteresowanie środowiska naukowego odmianami polimorficznymi azotku boru. Jednak dużym wyzwaniem badawczym okazuje się otrzymywanie niecentrosymetrycznych politypów azotku boru. W ostatnich latach dokonały tego nieliczne grupy na świecie. Wybrane osiągnięcia naszej grupy badawczej w tym zakresie zostaną przedstawione w dalszej części niniejszej rozprawy.

W kolejnych rozdziałach przedstawimy również wyniki badań związane z ułożeniem krystalicznym kolejnych warstw atomowych. Jest to związane zarówno z ich wzajemnym wyrównaniem na drodze wzrostu epitaksjalnego, jego odstępstwami prowadzącymi do powstawania wzorów moiré, jak również powstawaniem odpowiedniego politypu azotku boru.

1.2. Defekty o niezerowym spinie

Istotnym elementem badań w fizyce ciała stałego są defekty w strukturze krystalicznej materiału. Często są to defekty punktowe polegające na brakującym atomie, tzw. luce lub wakansji (ang. vacancy), podstawieniu atomu w miejscu, gdzie powinien znaleźć się inny lub wbudowaniu w położeniu międzywęzłowym (ang. interstitial). W przypadku azotku boru natywnie występującymi defektami są: V_B (luka borowa), V_N (luka azotowa), B_N (bor w miejscu azotu), N_B (azot w miejscu boru), B_i (bor w położeniu międzywęzłowym), N_i (azot w miejscu międzywęzłowym). Dodatkowo w strukturę krystaliczną mogą wbudować się obce atomy, tworząc tym samym defekt. Ze względu na porównywalne wielkości atomów i podobieństwo strukturalne azotku boru do grafenu najczęściej wbudowującym się obcym atomem jest węgiel. Tworzy on defekty typu C_B i C_N . Możliwe jest również wbudowanie innych atomów, np. krzemu, magnezu, germanu [114,178–180]. W praktyce częstokroć spotyka się kompleksy wszystkich omawianych defektów. Prawdopodobieństwo powstania danego defektu w sieci krystalicznej lub ich kompleksów może się zmieniać i zależy w szczególności od warunków wzrostu [181–183]. Oprócz tego możliwe jest wytworzenie określonych defektów po zakończeniu wzrostu. W tym celu stosuje się wiele różnych metod, np. bombardowanie jonami [184–186], neutronami [187–190], wygrzewanie w odpowiednich warunkach [191–193].

Powstanie wielu defektów wiąże się z pojawieniem się stanów energetycznych między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Stany te mogą zostać obsadzone przez elektrony, które podczas relaksacji promienistej emitują światło. Ze względu na dużą szerokość przerwy energetycznej w azotku boru emitowane światło w zależności od rodzaju defektu może zawierać się w zakresie spektralnym od podczerwieni [194], przez widzialne [192], aż do ultrafioletu [193]. Dużym wyzwaniem podejmowanym przez środowisko naukowe jest przypisanie danego widma optycznego do konkretnego defektu. Jest to szczególnie istotne ze względu na to, że każdy z defektów wykazuje nieco inne własności. Te z kolei można wykorzystać do konkretnych zastosowań. Dobrym przykładem mogą być wspomniane wcześniej we wprowadzeniu

defekty będące źródłami pojedynczych fotonów. Są one interesujące ze względu na potencjalne wykorzystanie w kryptografii kwantowej.

Inną, przyciągającą uwagę klasą defektów są defekty o niezerowym spinie. Mogą one znaleźć zastosowanie precyzyjnej detekcji pola magnetycznego, naprężenia, temperatury, fal radiowych, spinów jądrowych, spinów cieczy paramagnetycznych [194–197]. Jednocześnie z połączenia własności spinowych oraz emisji jednofotonowej racjonalne jest również dążenie do tworzenia Internetu kwantowego [198,199]. Ideą tego rozwiązania jest kodowanie informacji w spinie defektu oraz przesyłanie jej przy użyciu pojedynczych fotonów. Obecnie w większości zastosowań opartych na niezerowym spinie defektu wykorzystuje parę luka-azot w miejscu węgla (NV center) w diamencie, który stał się złotym standardem w omawianej dziedzinie [200–203]. Ma on jednak szereg barier, np. brak możliwości zbliżenia się na skalę atomową do badanego obiektu lub dekoherencję spinów przy powierzchni, które wynikają z grubej, objętościowej struktury diamentu. Nadzieje na przezwycięzenie ograniczeń centrum NV w diamencie jest właśnie azotek boru wraz z zawartymi w nim defektami o niezerowym spinie.

Mimo dużego potencjału azotku boru nie jest on jeszcze w stanie konkurować na wszystkich polach badań z diamentem. Wynika to w bezpośredni sposób z faktu, że początek badań nad defektami spinowymi w azotku boru rozpoczął się wraz z istotną dla tej dziedziny pracy Gottscholla i in. z 2020 roku [204]. Autorzy tej eksperymentalnej pracy pokazali, że w rezultacie napromieniowania azotku boru neutronami powstają luki borowe wykazujące spin $S = 1$. Przedstawione wyniki eksperymentów były na tyle jednoznacznie, że w środowisku szybko nastąpił konsensus związany z przypisaniem charakterystycznej luminescencji z szerokim pikiem oraz spinu $S = 1$ właśnie do ujemnie naładowanej luki borowej (V_B^-). Łatwość w tworzeniu tego rodzaju defektu zachęciła wielu naukowców do dalszej eksploracji defektów spinowych w azotku boru. Z czasem zaczęto testować przydatność defektu V_B^- w azotku boru w zastosowaniach typowych dla centrum NV w diamencie [205,206]. Jednak okazało się, że defekt ten charakteryzuje się stosunkowo małą intensywnością emisji, co sprawia, że detekcja z wykorzystaniem tego

defektu jest mocno ograniczona [207]. Mimo to naukowcy nie zniechęcili się do badań nad defektami o niezerowym spinie w azotku boru. Szczególną klasą defektów są te o spinie $S = \frac{1}{2}$. Emitują one światło w całym zakresie światła widzialnego niezależnie od metody wytwarzania materiału [208]. Obecnie nie jest wiadomo, jaki konkretny defekt odpowiada za tę emisję, jak również nie jest oczywiste z perspektywy mechanizmu sprawiającego, że możliwe jest zaobserwowanie spinu $S = \frac{1}{2}$ w azotku boru. Pojawiają się pierwsze hipotezy sugerujące, że są to oddziałujące ze sobą defekty, między którymi dochodzi do transferu elektronów [209,210]. Co jeszcze zwiększa poziom skomplikowania, nie każdy z nich miałby być aktywny optycznie. Niemniej bardzo prawdopodobne jest, że większość oparta jest o kompleksy węglowe. Należy zaznaczyć, że mowa tu o pewnej klasie defektów o spinie $S = \frac{1}{2}$, bowiem defekty o tej samej multipletowości mogą dać istotnie odmienne wyniki eksperymentalne, np. znak kontrastu w optycznie wykrywanym rezonansie magnetycznym (ODMR) [211]. Sugeruje to istnienie różnych drabinek stanów energetycznych oraz zachodzeniem przejść między nimi.

Inną klasą defektów węglowych w azotku boru są te o spinie $S = 1$. Zostały one po raz pierwszy przedstawione przez Stern i in. w 2022 roku [212]. Defekty te wydają się być bardziej obiecujące w ujęciu zastosowań kwantowych względem luki borowej, ponieważ charakteryzują się dużą intensywnością emisji jednofotonowej. W toku dalszych badań zostało wykazane, że defekty węglowe o spinie $S = 1$ mogą mieć podobną do centrów NV w diamencie czułość detekcji oraz co ważniejsze możliwa jest detekcja pola magnetycznego we wszystkich trzech kierunkach [213]. Stanowi to przewagę względem centrum NV w diamencie, dla którego mierzony jest jedynie rzut pola magnetycznego na kierunek wzdłuż osi N-V czy V_B^- w azotku boru, gdzie wyróżnionym kierunkiem jest prostopadły do płaszczyzny warstwy atomowej.

Oprócz najnowszych odkryć dotyczących defektów spinowych w azotku boru podejmowane są próby przewidzenia dalszych kierunków badań wynikających między innymi z obliczeń teoretycznych. Dotyczy to w szczególności różnych odmian

polimorficznych azotku boru. Obliczenia teoretyczne wskazują, że najskuteczniejszym sposobem na pobudzenie emisji luki borowej przypadającej na zakres spektralny około 800 nm jest wykorzystanie światła zielonego [214]. Typowo jest to 532 nm. Wynika to z reguł wyboru przejść powodujących konieczność przeniesienia elektronu do wyżej energetycznego stanu pośredniczącemu w późniejszej emisji w 800 nm. Jednak obniżenie symetrii, tj. zmiana politypu z hBN do rBN znosi ograniczenia związane z przejściami elektronowymi. W rezultacie możliwe jest bezpośrednie obsadzenie interesującego stanu V_B^- . Ma to niebagatelne znaczenie, bowiem umożliwia pobudzanie i emisję defektu o niezerowym spinie w podczerwieni. Daje zatem szansę na przesyłanie informacji kwantowej z wykorzystaniem istniejącej już infrastruktury światłowodowej. Co więcej, osadzenie luki borowej w rBN powoduje wydłużenie czasu koherencji spinowej, istotnie zwiększając potencjał aplikacyjny [215]. Dodatkowym atutem jest również powstawanie efektów piezoelektrycznych w rBN. To potencjalnie daje możliwość sterowanie naprężeniem w materiale na skutek przyłożonego pola elektrycznego. W przypadku badań nad węglikiem krzemu wprowadzenie naprężenia spowodowało zwiększenie kontrastu sygnału ODMR, co przekłada się na większą czułość detekcji przez centrum spinowe [216].

W dalszej części pracy skupimy się na pogłębieniu zrozumienia przywołanych aspektów. Przedstawimy wyniki badań dotyczących zarówno generacji węglowych defektów spinowych w azotku boru, jak również sterowania politypem tego materiału.

1.3. Sterowanie przerwą energetyczną

Badania nad półprzewodnikowymi źródłami światła od wielu lat są znaczącym obszarem fizyki ciała stałego. Krokiem milowym dla społeczeństwa były badania nad azotkiem galu, które zostały zwieńczone przyznaniem nagrody Nobla dla Nakamury, Amano i Akasakiego [217]. Stworzenie emitera na bazie tego materiału umożliwiło powstanie białych diod LED, które na początku XXI wieku prawie całkowicie wyparły żarówki bazujące na emisji rozgrzanego drutu. Stało się tak za sprawą diametralnie lepszego stosunku intensywności emitowanego światła do pobieranej energii

elektrycznej. Nie dziwią zatem wysiłki podejmowane przez wielu naukowców, w celu stworzenia półprzewodnikowych, wydajnych źródeł światła również w innych zakresach spektralnych. Część środowiska naukowego od wielu lat pracuje nad opracowaniem wydajnego emitera na zakres głębokiego ultrafioletu (DUV: 200-280 nm, 4,43-6,2 eV). Potrzeba ta wynika z potencjału bakteriobójczego tego zakresu światła. Światło DUV jest zdolne do uszkodzania DNA komórkowego [99,100]. W przypadku ekspozycji człowieka na ten rodzaj światła może ono prowadzić do chorób nowotworowych skóry [218,219]. Z kolei w przypadku wirusów i bakterii uszkodza komórkę i uniemożliwia dalszą replikację [219,220]. Zatem istnienie wydajnego emitera światła DUV może potencjalnie rozwiązać wiele problemów globalnych szczególności w zakresie zdrowia. Mowa tu w szczególności o zastosowaniach do dezynfekcji i sterylizacji powierzchni czy wody [221–225].

Jedną ze skutecznych i najbardziej popularnych strategii tworzenia półprzewodnikowych źródeł światła jest wykorzystanie właściwości studni kwantowych. Za ich sprawą możliwe jest zlokalizowanie przestrzenne elektronów i dziur, co zwiększa prawdopodobieństwo ich rekombinacji promienistej. Do wytworzenia studni kwantowej konieczne jest, aby materiał o węższej przerwie energetycznej został otoczony przez materiał o szerszej przerwie energetycznej. W praktyce zazwyczaj nie stosuje się dwóch zupełnie odmiennych materiałów, ale związki mieszane. Wynika to z dwóch powodów. Po pierwsze, często nie ma potrzeby, aby różnica szerokości przerw energetycznych była bardzo duża. Po drugie, każdy z materiałów charakteryzuje się inną stałą sieci. Z kolei niedopasowanie sieciowe przy wytwarzaniu jednego materiału na drugim skutkuje powstawaniem naprężenia na interfejsie i licznymi defektami strukturalnymi, co istotnie obniża wydajność urządzenia końcowego. W związku z tym większość struktur studni kwantowych realizuje się poprzez tworzenie stopów (ang. alloy) dwóch materiałów. Parametry takie jak stała sieci a_{stop} i przerwa energetyczna $E_{g,\text{stop}}$ stopu końcowego opisywane są często z wykorzystaniem empirycznego prawa Vegarda [226].

$$a_{\text{stop}} = xa_1 + (1 - x)a_2, \quad (1.1)$$

$$E_{g,stop} = xE_{g,1} + (1 - x)E_{g,2}, \quad (1.2)$$

gdzie a_i , $E_{g,i}$ ($i = 1,2$) odnosi się odpowiednio do stałej sieci i przerwy energetycznej i -tego materiału, a x do składu procentowego w stopie pierwszego z nich. Dobierając skład stopu, możliwe jest zatem strojenie w pewnym zakresie stałej sieci i przerwy energetycznej materiału. Pozwala to na wytworzenie studni kwantowych o parametrach zapewniających wysoką wydajność dla zadanej energii emisji światła.

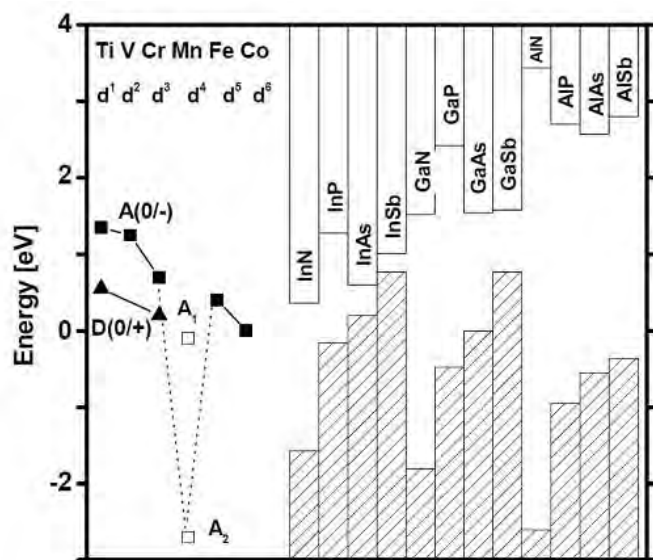
W przypadku półprzewodnikowych źródeł światła na zakres DUV najczęściej stosuje się studnie kwantowe składające się z azotku glinu ($E_{g,AlN} = 6,2$ eV [227]) i azotku galu ($E_{g,GaN} = 3,5$ eV [228]). Jak wynika z równania (1.2), chcąc uzyskać emisję w zakresie DUV, konieczne jest, aby zawartość procentowa glinu w stopie była odpowiednio wysoka. Jednocześnie przy zwiększaniu zawartości glinu, zmienia się symetria pasma walencyjnego [229,230]. To powoduje zmianę polaryzacji emitowanego światła z TE (ang. transverse electric, wektor natężenia pola elektrycznego prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali, a wektor indukcji pola magnetycznego nie) do TM (ang. transverse magnetic, wektor indukcji pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali, a wektor natężenia pola elektrycznego nie). W konsekwencji zewnętrzna wydajność kwantowa (EQE, ang. external quantum efficiency) ze struktury studni kwantowych istotnie spada [231,232]. W celu otrzymania elektroluminescencji ze struktury, konieczne jest doprowadzenie do studni nośników, tj. elektronów i dziur. Zatem struktura powinna być dodatkowo otoczona szerokoprzerwowymi materiałami domieszkowanymi na typ n (źródło elektronów) oraz na typ p (źródło dziur). Jednak domieszkowanie na typ p AlGaN o dużej koncentracji glinu stanowi duże wyzwanie. Wynika to z faktu, że energia aktywacji akceptorowej istotnie rośnie wraz ze zwiększającą się zawartością glinu, więc domieszkowanie na typ p nie jest efektywne [233–235]. Dlatego stosuje się warstwę azotku galu typu p [236]. Za jej sprawą możliwe jest dostarczenie dziur do struktury studni kwantowych. Jednocześnie wadą tego rozwiązania jest to, że azotek galu posiada węższą przerwę energetyczną, co skutkuje absorbowaniem tworzonych w studni fotonów. Opisane własności AlGaN

o szerokiej przerwie energetycznej powodują, że emitery światła DUV opierające się na tym materiale charakteryzują się bardzo niską wydajnością elektroluminescencji – często na poziomie pojedynczych procentów [101].

Nadziei na rozwiązanie wspomnianych problemów można upatrywać w azotku boru. Jak już wskazano we wcześniejszych częściach wprowadzenia, charakteryzuje się on bardzo wydajną emisją światła w zakresie DUV. Energia wiązania ekscytanu w azotku boru (300-700 meV [94,237]) jest znacznie wyższa niż dla azotku glinu (~50 meV [238]). Własność ta pozytywnie wpływa na zwiększenie efektywności rekombinacji promienistej ekscytanu. Co więcej, energia aktywacji akceptorów w azotku boru (30-300 meV [239–242]) jest znacznie niższa od tej dla azotku glinu (~500 meV [233–235]). W konsekwencji daje to szanse na łatwiejsze domieszkowanie na typ p. Raportowane wartości koncentracji i ruchliwości nośników w azotku boru sięgają odpowiednio $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i $\mu \approx 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [239]. Równie istotne jest to, że ułożenie pasm walencyjnego i przewodnictwa azotku boru względem azotku glinu jest dopasowane w sposób umożliwiający blokowanie elektronów w studniach kwantowych na bazie AlGaN, co tworzy łatwość w integracji azotku boru z istniejącą już technologią w obszarze DUV [237].

Mimo dużego potencjału azotku boru, wydajne źródła w zakresie DUV na bazie tego materiału nie zostały do tej pory zrealizowane. Wynika to w dużej mierze z dużej niedojrzałości technologii wzrostu azotku boru. Przywołane wartości liczbowe pochodzą z pojedynczych badań skupiających się na domieszkowaniu. Dla porównania technologia bazująca na AlGaN dochodziła przez 3-4 dekady do obecnej sytuacji, w której osiąga sprawności emisji na poziomie wspomnianych pojedynczych procentów. Oprócz badań związanych z przewodnictwem materiału konieczne jest opracowanie skutecznych strategii na strojenie przerwy energetycznej. Jest to konieczny krok, w celu wytworzenia struktur studni kwantowych. Jednak temat ten w kontekście azotku boru nie jest zbyt często podejmowany w literaturze naukowej.

Najbardziej typowym podejściem do tworzenia stopów jest łączenie dwóch materiałów o tym samym kationie lub dwóch materiałów o tym samym anionie [243]. W ten sposób, znając charakter zmian między kolejnymi pierwiastkami układu okresowego pierwiastków chemicznych, możliwe jest tworzenie stopów materiałów o przewidywalnych własnościach. Można zatem wyróżnić materiały typu III-V, mieszające kationy z grupy 13. z anionami z grupy 15., typu II-VI, czyli kationy z grupy 12. i aniony grupy 16., a także stopy pierwiastków grupy 14. Z perspektywy niniejszej pracy szczególnie interesujące są relacje między szerokościami przerwy energetycznej dla poszczególnych związków. Na Rys. 1.3 została przedstawiona relacja pasmowa między półprzewodnikami typu III-V. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem masy anionu (np. GaN, GaP, GaAs, GaSb) pasmo walencyjne podnosi się w skali energii, a pasmo przewodnictwa zmienia się w sposób nieregularny. W rezultacie szerokość przerwy energetycznej również zmienia się nieregularnie. Z kolei w przypadku wzrostu masy kationu (np. AlP, GaP, InP) obserwuje się podnoszenie się pasma walencyjnego przy jednoczesnym obniżaniu się pasma przewodnictwa, co skutkuje zawężaniem przerwy energetycznej.



Rys. 1.3 Relacja pasmowa między różnymi materiałami półprzewodnikowymi typu III-V [244]. Lewa część wykresu przedstawia położenia stanów energetycznych jonów magnetycznych i nie jest istotna z perspektywy niniejszej pracy.

W przypadku materiałów 2D można zastosować podobne strategie tworzenia stopów materiałów z różniącym się wyłącznie kationem lub anionem [245–249]. Naturalnym sposobem na realizację omawianej strategii w kontekście azotku boru jest tworzenie stopów z azotkiem glinu i azotkiem galu, ponieważ glin i gal są kolejnymi, bardziej masywnymi pierwiastkami z grupy 13. układu okresowego pierwiastków chemicznych. Zważywszy na szerokość przerwy energetycznej azotku glinu (6,2 eV) oraz zależność zmiany szerokości przerwy energetycznej dla stopów z równania (1.2), można mieć wątpliwości, czy mieszanie azotku boru o przerwie ~6 eV z azotkiem glinu spowoduje zawężenie przerwy energetycznej. Dlatego w tym miejscu należy zaznaczyć, że oprócz składu pierwiastkowego istotny wpływ na szerokość przerwy energetycznej ma również struktura krystaliczna materiału [250,251]. Zatem porównywanie przerwy energetycznej warstwowego azotku boru z przerwą energetyczną azotku glinu o strukturze wurcytu jest niezasadne. Prawidłowym podstawieniem wartości do równania (1.2) byłoby wraz z wartością 6,2 eV dla azotku glinu wzięcie wyznaczonej teoretycznie wartości około 7 eV dla azotku boru o strukturze wurcytu [251–256] bądź wraz z wartością 6 eV dla warstwowego azotku boru wzięcie wartości około 4 eV dla warstwowego azotku glinu [257–260]. Ostatni z wymienionych materiałów jest bardzo ubogo opisany w literaturze i brakuje wiarygodnych danych eksperymentalnych przedstawiających jego warstwowe ułożenie oraz własności [261–263]. Fakt ten nakreśla kolejny, istotny problem.

Azotek boru naturalnie krystalizuje w strukturze warstwowej z wiązaniami typu sp^2 , podczas gdy zarówno dla azotku glinu jak i azotku galu preferowaną strukturą krystaliczną jest struktura wurcytu z wiązaniami typu sp^3 . To sprawia, że w kontekście tworzenia stopów azotek boru przez swą naturę wydaje się być niekompatybilny z innymi azotkami. Jednocześnie ze względu na własności optyczne ważne jest, aby stop zachował strukturę warstwową. Promykiem nadziei w tej sytuacji wydaje się być wyznaczona teoretycznie zależność przerwy energetycznej od składu warstwowego stopu BAlN [257]. Sugeruje ona, że nawet przy niewielkich stężeniach glinu można spodziewać się istotnych zmian szerokości przerwy energetycznej. Dla 2% glinu wiązałoby się to z zawężeniem przerwy energetycznej nawet o około 0,2 eV, a dla 10% o 0,6 eV. Z kolei inne prace

teoretyczne sugerują, że poprzez zastosowanie odpowiedniego podłoża do wzrostu takiego stopu możliwe jest zwiększenie koncentracji krytycznej, dla której dojdzie do przejścia ze struktury warstwowej do wurcytu [264].

Ograniczona liczba prac teoretycznych nawiązujących do strojenia przerwy energetycznej z wykorzystaniem stopu azotku boru o strukturze warstwowej oraz jeszcze mniejsza liczba prac eksperymentalnych w tym zakresie sugerują wysoki poziom trudności i skomplikowania omawianego zagadnienia. Konieczne jest zatem prowadzenie systematycznych badań, które w przyszłości mogłyby uwolnić potencjał warstwowego azotku boru w zastosowaniu go do stworzenia wydajnych źródeł światła DUV.

W dalszej części pracy przedstawimy wyniki badań nad stopami warstwowego azotku boru. Prezentują one skuteczne strategie prowadzące do tworzenia stopów azotku boru (głównie z glinem) oraz ich właściwości fizyczne.

2. Wzrost materiałów metodą MOVPE

2.1. Podstawowe zasady epitaksji MOVPE

Technologia epitaksji z fazy gazowej z udziałem związków metaloorganicznych, znana dziś powszechnie jako MOVPE (ang. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy), wywodzi się z intensywnych badań nad kontrolowanym wzrostem warstw i struktur półprzewodnikowych prowadzonych w drugiej połowie XX wieku. Jej początki sięgają lat 60. i 70., kiedy zaczęto eksperymentować z wykorzystaniem lotnych związków metaloorganicznych jako źródeł pierwiastków grupy III w procesach epitaksjalnych. Przełomowe znaczenie miały prace Manasevita, który w 1968 roku po raz pierwszy zademonstrował wzrost monokrystalicznego GaAs z użyciem trimetylogalu i arsenu w postaci wodorku [265,266]. To właśnie ten eksperyment uznaje się za formalny początek MOVPE jako odrębnej techniki epitaksjalnej.

W kolejnych latach metoda była intensywnie rozwijana, początkowo głównie w środowisku akademickim. Skupiano się na zrozumieniu mechanizmów transportu masy, rozkładu termicznego prekursorów oraz kinetyki reakcji zachodzących na powierzchni podłoża. W latach 70. i 80. MOVPE zaczęła być coraz częściej porównywana z innymi technikami epitaksjalnymi, takimi jak epitaksja z fazy ciekłej (LPE, ang. Liquid Phase Epitaxy) czy epitaksji z wiązek molekularnych (MBE, ang. Molecular Beam Epitaxy). Choć MBE oferowała wyjątkową kontrolę grubości i składu warstw, MOVPE szybko zyskała przewagę dzięki znacznie wyższym szybkościom wzrostu, lepszej jednorodności na dużych powierzchniach oraz łatwiejszej skalowalności procesu.

Lata 80. przyniosły dynamiczny rozwój MOVPE w kontekście półprzewodników III–V, zwłaszcza GaAs, InP oraz ich stopów. Kluczowe znaczenie miało wprowadzenie amoniaku jako źródła azotu, co umożliwiło wzrost azotków grupy III, takich jak GaN, AlN i InN. Początkowo procesy te napotykały na liczne trudności wynikające m.in. z wysokiej stabilności cząsteczki NH_3 oraz konieczności stosowania wysokich temperatur. Mimo tego to właśnie MOVPE okazała się technologią, która umożliwiła

praktyczną realizację wysokiej jakości warstw azotkowych. To z kolei stało się fundamentem rozwoju niebieskich i białych diod LED oraz laserów półprzewodnikowych [267–269].

Od lat 90. MOVPE weszła w fazę intensywnej industrializacji. Postęp w projektowaniu reaktorów, w tym wprowadzenie reaktorów planetarnych, showerhead oraz rozwiązań typu close-coupled showerhead, pozwolił na precyzyjną kontrolę profili temperatury i przepływów gazowych [270,271]. Równolegle rozwijano chemię prekursorów, wprowadzając bardziej reaktywne i czystsze związki metaloorganiczne oraz skuteczne strategie domieszkowania, zarówno typu n, jak i p. Dzięki temu MOVPE stała się podstawową technologią produkcyjną w przemyśle optoelektronicznym i mikroelektronicznym.

Współcześnie MOVPE jest uznawana za jedną z najbardziej uniwersalnych metod wzrostu epitaksjalnego. Stosuje się ją nie tylko do klasycznych półprzewodników III–V i azotków, lecz także do materiałów dwuwymiarowych, struktur heteroepitaksjalnych o skomplikowanej architekturze oraz nowych związków o potencjalnych zastosowaniach w fotonice, elektronice mocy i technologiach kwantowych. Ciągły rozwój tej technologii koncentruje się dziś na jeszcze lepszej kontroli procesów powierzchniowych, redukcji defektów oraz integracji MOVPE z innymi metodami wytwarzania zaawansowanych struktur materiałowych.

Warto przy tym zaznaczyć, że wraz z rozwojem tej metody w literaturze utrwaliło się kilka równoległe funkcjonujących nazw opisujących w istocie ten sam proces wzrostu. W zależności od tego, czy nacisk kładziony jest na charakter zastosowanych prekursorów, mechanizm transportu masy czy ogólną klasyfikację procesu osadzania, technika ta bywa określana jako MOCVD (metaloorganiczne chemiczne osadzanie z fazy gazowej, ang. Metal Organic Chemical Vapor Deposition), gdy istotna jest jedynie synteza materiału z odpowiednich związków chemicznych, MOVPE (epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych, ang. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy), gdy ważne jest odtworzenie orientacji krystalograficznej podłoża lub innymi pokrewnymi

terminami. Różnice te mają przede wszystkim charakter nomenklaturowy i kontekstowy, a nie technologiczny, odzwierciedlając ewolucję podejścia do opisu procesów epitaksjalnych oraz różne tradycje badawcze i przemysłowe.

Uwzględniając zarówno historyczny rozwój tej technologii, jak i różnorodność stosowanej w literaturze nomenklatury, można przejść do opisu jej podstawowych zasad działania. Niezależnie bowiem od przyjętej nazwy, istota procesu MOVPE pozostaje niezmienna i opiera się na kontrolowanym transporcie lotnych prekursorów do strefy wzrostu, ich rozkładzie oraz reakcjach zachodzących na powierzchni podłoża prowadzących do epitaksjalnego przyrostu warstwy. W kolejnych akapitach przedstawione zostaną kluczowe elementy tego procesu, obejmujące mechanizmy transportu i reakcji chemicznych, charakterystyczne reżimy wzrostu oraz parametry decydujące o jakości i właściwościach otrzymywanych struktur.

Jednym z naturalnych punktów wyjścia do opisu procesów wzrostu kryształów jest podejście termodynamiczne, które dostarcza informacji o stabilności faz, preferowanej strukturze krystalicznej oraz możliwych stanach równowagowych układu. W kontekście wzrostu epitaksjalnego pozwala ono przewidywać, która faza materiału jest termodynamicznie stabilna w danych warunkach, jaki skład chemiczny jest energetycznie uprzywilejowany oraz jakie granice stabilności istnieją pomiędzy różnymi fazami lub odmianami polimorficznymi. Termodynamika umożliwia także analizę wpływu temperatury, ciśnienia oraz składu chemicznego fazy gazowej na równowagę pomiędzy parą a ciałem stałym, a tym samym na ogólne warunki, w których możliwy jest przyrost kryształu.

Centralnym pojęciem w tym opisie jest energia swobodna Gibbsa, dana zależnością

$$G = H - TS, \quad (2.1)$$

gdzie H oznacza entalpię układu, T temperaturę bezwzględną, a S entropię. W kontekście wzrostu kryształów minimalizacja energii swobodnej Gibbsa stanowi kryterium określające, który stan układu jest najbardziej stabilny termodynamicznie. Składnik związany z entalpią odzwierciedla energię wiązań chemicznych i oddziaływań w sieci

krystalicznej, natomiast składnik związany z entropią opisuje stopień nieuporządkowania układu, w tym wkład pochodzący z fazy gazowej. W procesach wzrostu równowagowego kryształ dąży do takiej konfiguracji strukturalnej i chemicznej, dla której całkowita energia swobodna układu osiąga minimum, co prowadzi do powstawania faz i morfologii zgodnych z globalną równowagą termodynamiczną.

Takie podejście okazuje się bardzo skuteczne w przypadku metod wzrostu bliskich równowadze, takich jak wzrost z roztworu, epitaksja z fazy ciekłej (LPE, ang. Liquid Phase Epitaxy) czy wzrost w warunkach bliskich nasycenia pary, gdzie proces zachodzi powoli, a układ ma wystarczająco dużo czasu na relaksację do stanu równowagowego. W tych technikach struktura i skład kryształu są w dużym stopniu determinowane przez minimalizację energii swobodnej Gibbsa, a odchylenia od równowagi mają charakter drugorzędny.

W przypadku MOVPE sytuacja jest jednak zasadniczo odmienna. Proces ten ma charakter wyraźnie nierównowagowy, co oznacza, że wzrost kryształu zachodzi w warunkach, w których układ nie osiąga globalnej równowagi termodynamicznej. Wynika to z ciągłego dopływu prekursorów, obecności silnych gradientów stężeń i temperatury, szybkiej kinetyki reakcji chemicznych oraz ograniczonego czasu życia adsorbowanych rodników na powierzchni wzrostowej. W takich warunkach struktura, skład i morfologia warstwy są w dużej mierze determinowane przez procesy kinetyczne zachodzące na powierzchni, a nie wyłącznie przez kryterium minimalizacji energii swobodnej. Z tego względu podejście termodynamiczne, choć niezbędne do określenia granic stabilności materiału, nie jest wystarczające do pełnego opisu mechanizmów wzrostu w technologii MOVPE.

W kontekście technologii MOVPE opis procesów wzrostu często upraszcza się, wyróżniając dwa podstawowe reżimy wzrostu: reżim limitowany transportem masy oraz reżim limitowany reakcjami chemicznymi zachodzącymi na powierzchni [272]. Podział ten odzwierciedla dominujący etap procesu, który w danych warunkach ogranicza szybkość przyrostu warstwy epitaksjalnej. W pierwszym przypadku czynnikiem

decydującym jest tempo dostarczania reagentów z fazy gazowej do powierzchni wzrostowej, natomiast w drugim są to szybkość ich rozkładu, adsorpcji i wbudowania w sieć krystaliczną. Choć w rzeczywistych warunkach MOVPE oba mechanizmy współistnieją, rozróżnienie tych reżimów stanowi użyteczne przybliżenie umożliwiające interpretację eksperymentalnych zależności i optymalizację parametrów procesu.

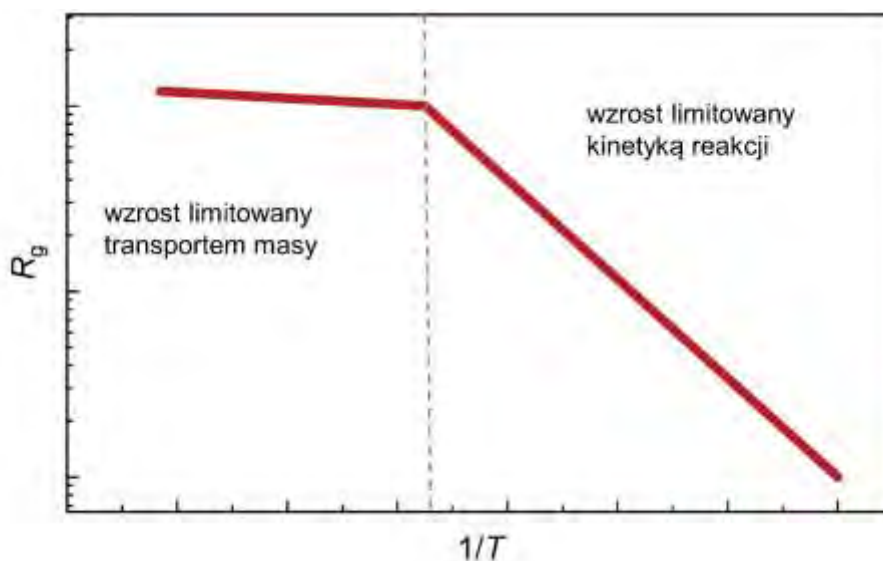
Jednym z najprostszych i najczęściej stosowanych sposobów wstępnej identyfikacji dominującego reżimu wzrostu jest analiza zależności prędkości wzrostu od temperatury podłoża. W reżimie limitowanym reakcjami chemicznymi prędkość wzrostu wykazuje silną zależność temperaturową, wynikającą z aktywacyjnego charakteru procesów powierzchniowych. Rozkład prekursorów, dyfuzja adsorbowanych rodników oraz ich wbudowanie w sieć krystaliczną są procesami o pewnych, skończonych energiach aktywacji. Prowadzi to do wykładniczego zwiększania się prędkości wzrostu wraz z temperaturą, często opisywanego zależnością typu Arrheniusa $\sim \exp(E_A/k_B T)$, gdzie E_A – energia aktywacji procesu, k_B – stała Boltzmana, T - temperatura. W tym reżimie podwyższenie temperatury bezpośrednio przyspiesza kluczowe etapy wzrostu, a transport reagentów z fazy gazowej nie stanowi istotnego ograniczenia.

Odmienne zachowuje się układ w reżimie limitowanym transportem masy. W tym przypadku reakcje powierzchniowe zachodzą wystarczająco szybko, a szybkość wzrostu jest determinowana przez tempo dostarczania reagentów przez warstwę przypowierzchniową nad podłożem. Ponieważ transport masy w fazie gazowej zależy przede wszystkim od hydrodynamiki przepływu, geometrii reaktora oraz współczynników dyfuzji, jego czułość na temperaturę jest znacznie słabsza. Dyfuzja masy J przez warstwę przypowierzchniową dana jest przez [272]:

$$J = \frac{D(p^* - p_i)}{RT\delta_0}, \quad (2.2)$$

gdzie D – współczynnik dyfuzji, p^* - zadane ciśnienie parcjale, p_i – ciśnienie parcjale na interfejsie, R – stała gazowa, T – temperatura, δ_0 – grubość warstwy przypowierzchniowej. W konsekwencji prędkość wzrostu w tym reżimie wykazuje

jedynie niewielką zależność od temperatury, a w pewnym zakresie może być praktycznie stała mimo dalszego jej zwiększania.



Rys. 2.1 Typowa zależność prędkości wzrostu R_g (w skali logarytmicznej) od odwrotności temperatury wraz z zaznaczonymi obszarami charakterystycznymi dla reżimów limitowanych kinetyką reakcji oraz transportem masy. Rysunek na podstawie [272].

Na Rys. 2.1 została przedstawiona zależność prędkości wzrostu od odwrotności temperatury. Dla procesów MOVPE zależność ta charakteryzuje się występowaniem dwóch obszarów o różnym nachyleniu. Są one związane z dwoma omawianymi reżimami wzrostu. Występująca charakterystyczna zmiana nachylenia krzywej prędkości wzrostu od odwrotności temperatury stanowi pierwszą wskazówkę co do dominującego mechanizmu ograniczającego proces. Należy jednak podkreślić, że jest to kryterium wstępne, a pełna identyfikacja reżimu wzrostu w MOVPE wymaga uwzględnienia także innych parametrów, takich jak ciśnienie, stosunki molowe prekursorów, prędkość przepływu gazów oraz geometria reaktora, które w istotny sposób wpływają na równowagę pomiędzy transportem masy a kinetyką reakcji powierzchniowych.

W reżimie wzrostu limitowanym kinetyką reakcji chemicznych decydującą rolę odgrywają procesy zachodzące bezpośrednio na powierzchni wzrostowej. Szybkość przyrostu warstwy jest wówczas determinowana przez tempo rozkładu prekursorów, adsorpcji powstałych rodników, ich dyfuzji powierzchniowej oraz wbudowaniu w sieć krystaliczną. Transport reagentów z fazy gazowej nie stanowi w tym przypadku czynnika

ograniczającego, a stężenie wolnych rodników w pobliżu powierzchni jest wystarczające, by utrzymać ciągłość procesu wzrostu. W konsekwencji mechanizmy kinetyczne, charakteryzujące się skończonymi energiami aktywacji, w pełni kontrolują przebieg epitaksji.

Opis zachowania powierzchni w tym reżimie często opiera się na modelu Langmuira [273], który stanowi pierwsze przybliżenie relacji pomiędzy stężeniem reagentów w fazie gazowej a obsadzeniem miejsc aktywnych na powierzchni. Warto zaznaczyć, że model ten w istotny sposób upraszcza rzeczywistość. Dlatego alternatywnie rozważa się również modele Freundlicha czy Langmuira-Hinshelwooda, które cechują się większym poziomem złożoności [274]. Jednak na potrzeby niniejszej pracy ograniczymy się do najprostszej sytuacji opisywanej przez model Langmuira. Model ten opiera się na założeniu, że powierzchnia wzrostowa składa się ze skończonej liczby równoważnych miejsc adsorpcyjnych, z których jedynie pewna część jest w danym momencie obsadzona przez zaadsorbowane rodniki. Ułamek zajętych miejsc powierzchniowych opisuje wielkość Θ , natomiast pozostała część powierzchni pozostaje nieobsadzona. W najprostszym ujęciu model ten zakłada, że każde miejsce może być zajęte przez co najwyżej jeden rodnik adsorpcyjny. Jednocześnie, możliwe są ich modyfikacje uwzględniające konkurencyjną adsorpcję różnych składników fazy gazowej. Ma to szczególne znaczenie w procesach MOVPE o złożonej chemii powierzchniowej. Kluczowym założeniem modelu jest jednakowa energia adsorpcji dla wszystkich miejsc powierzchniowych oraz jej niezależność od stopnia pokrycia powierzchni, co wskazuje na brak oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi rodnikami. W takich warunkach można wyprowadzić zależność pomiędzy stopniem pokrycia powierzchni a ciśnieniem parcjalnym reagenta w fazie gazowej przy ustalonej temperaturze, czyli izotermę adsorpcji. W takiej sytuacji konieczne jest przyjęcie istnienia dynamicznej równowagi pomiędzy procesami adsorpcji i desorpcji w stanie ustalonym. Szybkość adsorpcji k_a jest w tym ujęciu proporcjonalna do ciśnienia parcjalnego p_i reagenta w fazie gazowej oraz do liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni. Z kolei szybkość desorpcji jest proporcjonalna do liczby miejsc obsadzonych i opisana odrębną stałą szybkości k_d . Przy

założeniu stanu ustalonego, w którym szybkość adsorpcji równoważy szybkość desorpcji, otrzymuje się zależność znaną jako izoterma Langmuira [272]:

$$\Theta = \frac{k_a p_i}{k_d + k_a p_i}. \quad (2.3)$$

Stosunek stałych szybkości adsorpcji i desorpcji, k_a/k_d , może być interpretowany jako powierzchniowa stała równowagi, określana również mianem współczynnika adsorpcji K . Wprowadzenie tej wielkości prowadzi do uproszczonej postaci izoterm Langmuira, która w przejrzysty sposób wiąże stopień pokrycia powierzchni Θ z ciśnieniem parcyjnym reagenta w fazie gazowej:

$$\Theta = \frac{K p_i}{1 + K p_i}. \quad (2.4)$$

W granicy niskich obsadzeń powierzchniowych, tj. dla $\Theta \ll 1$, zależność ta upraszcza się do postaci liniowej, w której stopień pokrycia powierzchni jest wprost proporcjonalny do ciśnienia parcyjnego reagenta. Taki liniowy charakter zachowania ma szczególne znaczenie w analizie początkowych etapów wzrostu oraz w interpretacji zależności prędkości wzrostu od strumieni prekursorów w reżimie limitowanym kinetyką reakcji chemicznych.

Choć rzeczywiste warunki MOVPE znacząco odbiegają od założeń tego modelu, izoterma Langmuira dostarcza użytecznego aparatu pojęciowego do interpretacji nieliniowych zależności prędkości wzrostu od strumieni prekursorów oraz efektów nasycenia powierzchni. Reżim limitowany kinetyką reakcji chemicznych charakteryzuje się zazwyczaj wysoką czułością procesu na parametry technologiczne, w szczególności temperaturę podłoża, skład chemiczny fazy gazowej oraz stosunki molowe prekursorów. Niewielkie zmiany temperatury mogą prowadzić do istotnych zmian prędkości wzrostu, składu chemicznego warstwy oraz efektywności wbudowania poszczególnych pierwiastków. Z tego względu reżim ten umożliwia precyzyjną kontrolę składu i grubości warstw, co jest szczególnie istotne w przypadku wzrostu struktur heteroepitaksjalnych oraz materiałów o złożonej stechiometrii. Jednocześnie wysoka wrażliwość na warunki lokalne może prowadzić do pogorszenia jednorodności przestrzennej warstw, zwłaszcza

w reaktorach o nieidealnie jednorodnym rozkładzie temperatury lub strumieni gazów. W reżimie kinetycznym lokalne fluktuacje temperatury lub składu fazy gazowej bezpośrednio przekładają się na zmiany prędkości reakcji powierzchniowych, co może skutkować niejednorodnością grubości lub składu na powierzchni podłoża [275]. Z punktu widzenia defektów krystalicznych reżim ten sprzyja ich redukcji pod warunkiem odpowiednio dobranej temperatury, która umożliwia efektywną dyfuzję powierzchniową adsorbowanych rodników i relaksację struktury krystalicznej. Zbyt niska temperatura prowadzi natomiast do ograniczonej ruchliwości na powierzchni, co sprzyja powstawaniu defektów punktowych, nieciągłości wzrostu oraz chropowatości powierzchni [272,276,277].

W praktyce technologicznej MOVPE reżim limitowany kinetyką reakcji chemicznych jest często wykorzystywany w procesach wymagających wysokiej kontroli składu i struktury, kosztem mniejszej tolerancji na niejednorodności warunków procesowych. Stanowi on zatem naturalny punkt wyjścia do dalszej analizy mechanizmów powierzchniowych.

Drugim charakterystycznym reżimem wzrostu w technologii MOVPE jest reżim limitowany transportem masy, w którym szybkość przyrostu warstwy epitaksjalnej jest determinowana przez tempo dostarczania reagentów z objętości fazy gazowej do powierzchni wzrostowej [272]. W tym przypadku procesy reakcji chemicznych i wbudowania zachodzą na tyle szybko, że nie stanowią wąskiego gardła wzrostu. Decydującym czynnikiem staje się transport masy przez obszar gazu przylegający bezpośrednio do powierzchni podłoża.

Kluczowym pojęciem dla opisu tego reżimu jest warstwa przypowierzchniowa, określana również jako warstwa graniczna dyfuzyjna. Jest to cienka warstwa fazy gazowej przylegająca do powierzchni podłoża, w obrębie której prędkość przepływu gazu ulega znacznemu zmniejszeniu w porównaniu z przepływem w objętości reaktora. W warstwie tej transport reagentów do powierzchni zachodzi głównie na drodze dyfuzji, a nie konwekcji, co sprawia, że jej właściwości mają bezpośredni wpływ na szybkość

wzrostu epitaksjalnego w reżimie limitowanym transportem masy. Grubość warstwy przypowierzchniowej δ_0 nie jest wielkością stałą i zależy od szeregu parametrów procesowych oraz konstrukcji reaktora. W szczególności zmniejsza się ona wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazów oraz zwiększeniem intensywności mieszania w strefie wzrostu. W niektórych konstrukcjach reaktorów istotnym czynnikiem wpływającym na grubość warstwy przypowierzchniowej jest prędkość obrotu podłoża ω , której zwiększenie prowadzi do efektywnego zmniejszenia jej grubości i usprawnienia transportu masy zgodnie z zależnością [272]:

$$\delta_0 \sim \left(\frac{D}{\omega}\right), \quad (2.5)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji rodnika w fazie gazowej. Z kolei wzrost całkowitego ciśnienia p w komorze reaktora prowadzi do zmniejszenia współczynników dyfuzji w fazie gazowej zgodnie z zależnością [272]:

$$D \propto \frac{1}{p}, \quad (2.6)$$

co skutkuje pogrubieniem warstwy przypowierzchniowej i ograniczeniem strumienia reagentów docierających do powierzchni wzrostowej. W konsekwencji zarówno ciśnienie, jak i warunki hydrodynamiczne w reaktorze odgrywają kluczową rolę w kształtowaniu tego reżimu wzrostu.

W reżimie limitowanym transportem masy prędkość wzrostu wykazuje słabą zależność od temperatury podłoża, ponieważ reakcje powierzchniowe zachodzą znacznie szybciej niż dostarczanie reagentów. Zamiast tego szybkość przyrostu warstwy jest w dużej mierze proporcjonalna do stężenia prekursorów w fazie gazowej, prędkości przepływu gazów oraz geometrii reaktora. Taka charakterystyka sprawia, że reżim ten sprzyja uzyskiwaniu wysokiej jednorodności grubości i składu na dużych powierzchniach, co czyni go szczególnie atrakcyjnym z punktu widzenia zastosowań przemysłowych. Jednocześnie ograniczona rola procesów powierzchniowych oznacza mniejszą elastyczność w precyzyjnej kontroli składu chemicznego i morfologii warstwy, zwłaszcza w przypadku materiałów o złożonej stechiometrii lub niskiej ruchliwości

rodników na powierzchni hodowanej warstwy. Ponadto, ze względu na dominującą rolę transportu masy, reżim ten może maskować subtelne efekty kinetyczne, takie jak selektywne wbudowanie poszczególnych rodników czy lokalne mechanizmy relaksacji struktury krystalicznej. Ograniczenia te sprawiają, że choć reżim limitowany transportem masy jest korzystny dla uzyskania jednorodnych, grubych warstw epitaksjalnych, jego zastosowanie w precyzyjnej inżynierii struktur niskowymiarowych lub silnie niejednorodnych materiałów bywa ograniczone.

W praktyce technologicznej MOVPE reżim limitowany transportem masy jest często wybierany w procesach, w których kluczowe znaczenie mają stabilność i powtarzalność wzrostu oraz jednorodność parametrów na dużych powierzchniach podłoża [272,275]. Jednocześnie jego skuteczne wykorzystanie wymaga starannego doboru warunków hydrodynamicznych i ciśnieniowych, tak aby zapewnić kontrolowany i jednorodny transport reagentów do powierzchni wzrostowej.

Przedstawione rozważania pozwalają na spójne uporządkowanie podstawowych mechanizmów rządzących wzrostem epitaksjalnym w technologii MOVPE. Z jednej strony podejście termodynamiczne wyznacza granice stabilności faz, możliwe składy chemiczne oraz ogólne warunki, w których wzrost kryształu jest energetycznie dopuszczalny. Z drugiej strony, ze względu na nierównowagowy charakter procesu MOVPE, o rzeczywistym przebiegu wzrostu decydują w dużej mierze mechanizmy kinetyczne oraz transport masy, których wzajemna relacja określa dominujący reżim wzrostu. Analiza reżimu limitowanego kinetyką reakcji chemicznych wskazuje na kluczową rolę procesów powierzchniowych, takich jak adsorpcja, dyfuzja i wbudowanie, które umożliwiają precyzyjną kontrolę składu i struktury hodowanej warstwy, lecz jednocześnie prowadzą do zwiększonej wrażliwości procesu na lokalne warunki technologiczne [272,275]. Z kolei reżim limitowany transportem masy charakteryzuje się wysoką stabilnością oraz jednorodnością wzrostu, wynikającą z dominującej roli hydrodynamiki i dyfuzji w fazie gazowej, jednak kosztem ograniczonej kontroli nad subtelnymi mechanizmami powierzchniowymi. W praktycznych warunkach MOVPE

oba te mechanizmy współistnieją, a obserwowany przebieg wzrostu stanowi wynik ich wzajemnego oddziaływania.

W kontekście wzrostu materiałów warstwowych i struktur dwuwymiarowych istotne staje się świadome wykorzystanie zalet obu omówionych reżimów wzrostu przy jednoczesnym ograniczeniu ich niedoskonałości. Reżim limitowany kinetyką reakcji chemicznych zapewnia wysoką czułość procesu na warunki powierzchniowe, sprzyjając kontrolowanemu wbudowywaniu atomów, selektywności reakcji oraz relaksacji strukturalnej, które są kluczowe dla wzrostu uporządkowanych warstw o małej liczbie defektów. Jednocześnie jego nadmierna dominacja prowadzi do pogorszenia jednorodności wzrostu oraz zwiększonej wrażliwości na lokalne fluktuacje parametrów procesowych. Z kolei reżim limitowany transportem masy gwarantuje stabilny i jednorodny dopływ reagentów do powierzchni wzrostowej, co sprzyja powtarzalności procesu, lecz ogranicza wpływ mechanizmów powierzchniowych i utrudnia precyzyjne sterowanie morfologią oraz mechanizmem nukleacji. Z tego względu optymalne warunki wzrostu materiałów 2D w technologii MOVPE należy lokować w obszarze przejściowym pomiędzy oboma reżimami, w którym transport masy zapewnia jednorodne warunki zasilania powierzchni, natomiast kinetyka reakcji powierzchniowych pozostaje wystarczająco wolna, aby umożliwić selektywną adsorpcję, dyfuzję i wbudowanie rodników wzrostowych. Taki reżim pośredni pozwala na zachowanie kontroli nad mechanizmem wzrostu przy jednoczesnym utrzymaniu stabilności procesu, stanowiąc naturalny punkt wyjścia do sformułowania optymalnej strategii wzrostu materiałów dwuwymiarowych, w tym warstwowych azotków, z wykorzystaniem technologii MOVPE.

W dalszej części pracy przedstawimy wyniki, na podstawie których możliwa będzie klasyfikacja reżimu wzrostu towarzyszącemu otrzymywaniu wysokiej jakości warstw epitaksjalnych azotku boru. Jest to istotny krok w kierunku zrozumienia procesów zachodzących podczas wzrostu, co może umożliwić otrzymywanie warstw o jeszcze lepszej jakości strukturalnej.

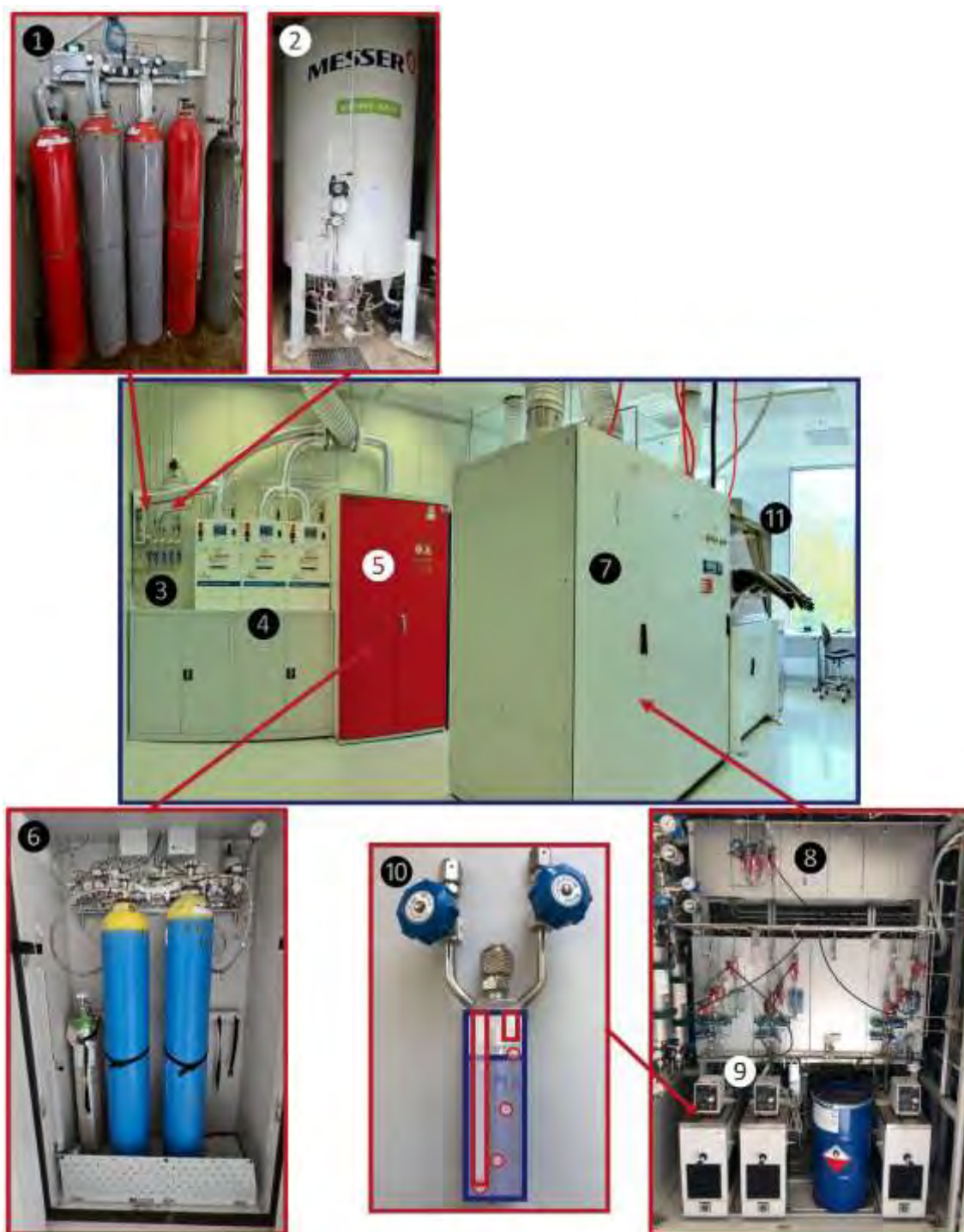
2.2. Układ MOVPE stosowany w niniejszej pracy

Próbki wykorzystane w niniejszej pracy wyhodowaliśmy przy użyciu układu AIXTRON CCS 3×2” dostępnego w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Układ widoczny jest na Rys. 2.2. Stanowi on serce przeprowadzonych badań. W związku z tym szczególnie wartościowe jest opisanie najważniejszych jego elementów, czego będzie dotyczyć dalsza część tego rozdziału.

Każdy z procesów wzrostu rozpoczyna się od wyboru gazu nośnego, którego zadaniem jest transport związków do komory reaktora. W przypadku wszystkich procesów analizowanych w pracy zastosowanym gazem nośnym jest wodór pobierany z butli Rys. 2.2 ①. Jego czystość wynosi 5N (5N = 99,999% czystości, 0,001% zanieczyszczeń). Alternatywnie możliwe jest wykorzystanie azotu pochodzącego z odparowania ciekłego azotu znajdującego się w zbiorniku przedstawionym na Rys. 2.2 ②. Ze względu na gorszą jakość krystaliczną i większą zawartość węgla dla próbek otrzymywanych w procesach wykorzystujących azot, ten gaz nośny jest sporadycznie używany do wzrostu azotku boru [278]. Jego głównym zastosowaniem jest zapewnienie neutralnej atmosfery podczas wygrzewania materiału oraz zachowanie czystości układu, bowiem azot stale przepływa przez układ, gdy urządzenie nie jest w danym momencie wykorzystywane do hodowania materiału.

Zanim gaz nośny dotrze do prekursorów lub dalej do układu, przepływa przez oczyszczalniki (Rys. 2.2 ④). Zastosowane oczyszczalniki gazów są komercyjnymi modułami firmy Entegris z serii Aeronex, zawierającymi złoża o dużej powierzchni właściwej, oparte na porowatych substratach metalicznych lub ceramicznych. Są one pokryte katalitycznie aktywnymi materiałami oraz selektywnymi adsorbentami, które umożliwiają usuwanie zanieczyszczeń takich jak wilgoć, tlen, CO, CO₂ oraz węglowodory do poziomu poniżej ppb (cząstek na miliard, ang. particle per bilion). Oczyszczalniki te pracują w konfiguracji z regenerowalnymi, podgrzewanymi złożami katalitycznymi w układzie dwuzłożowym. Pozwala to na ciągły przepływ gazu nośnego

przy zachowaniu ultrawysokiej czystości bez konieczności przerywania procesu na czas regeneracji jednego ze złóż.



Rys. 2.2 Układ MOVPE dostępny w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego wykorzystany w niniejszej pracy. ① - butle z wodorem, ② - zbiornik z ciekłym azotem, ③ - zawory sterujące ciśnieniem gazu nośnego oraz układów pneumatycznych, ④ - oczyszczalniki gazów, ⑤ - szafa gazowa, ⑥ - butle z amoniakiem na wytarowanych wagach, ⑦ - szafa ze związkami metaloorganicznymi, ⑧ - kontrolery przepływu masy (czerwone), ⑨ - łaźnie wodne, ⑩ - bubbler wraz z półprzezroczystą ilustracją zasady jego działania, ⑪ - komora rękawicowa.

Wykorzystanym prekursorem azotu we wzroście jest amoniak. Podobnie jak w przypadku wodoru jest to zamknięty w butli gaz o czystości 5N (Rys. 2.2 ⑥), który następnie przechodzi przez układ oczyszczalnika gazu. Butle z amoniakiem znajdują się na wytarowanych wagach, które umożliwiają kontrolę pozostałej ilości amoniaku w butli. Z kolei prekursorami atomów z grupy 13. są związki metaloorganiczne. W ramach prowadzonych przez nas badań jako źródło boru użyliśmy trietylobor (TEB, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$), czyli cząsteczkę składającą się z boru otoczonego trzema grupami etylowymi CH_3CH_2 . Wykorzystywaliśmy zarówno TEB z naturalnym składem izotopowym boru (20% ^{10}B i 80% ^{11}B) jak i wzbogacony izotopowy TEB (dominującym izotopem jest ^{10}B). Z kolei źródłami glinu i galu były odpowiednio trimetyloglin (TMAI, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) i trimetylogal (TMGa, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$). Związki te zbudowane są z trzech grup metylowych CH_3 przyłączonych do centralnego atomu metalu, odpowiednio glinu lub galu. Wszystkie z wymienionych związków są w stanie ciekłym i znajdują się w metalowych naczyniach (Rys. 2.2 ⑩). Naczynie to ze względu na zastosowanie oraz sposób działania można nazwać w języku polskim nasycaczem par prekursora lub parownikiem bąbelkowym. Jednak dużo bardziej utartym w środowisku terminem jest jego angielska nazwa, czyli bubbler. Jak pokazano schematycznie na Rys. 2.2 ⑩ do bubblerów doprowadzone są dwie rurki: wlotowa, która jest zanurzona w związku metaloorganicznym oraz wylotowa zakończona nad powierzchnią cieczy. Włączany do bubblera gaz nośny tworzy bąbelki, do których wnętrza dyfundują prekursor. Te z kolei unoszą się ku górze i przez rurkę wylotową są transportowane do reaktora. Z perspektywy kontroli wzrostu bardzo istotne jest utrzymanie stałego ciśnienia w bubblerze oraz stałej temperatury substancji. Oba te parametry wpływają na rzeczywisty przepływ prekursora Φ znajdującego się w gazie nośnym. Na podstawie bilansu molowego opartego na prawie gazu doskonałego można zapisać:

$$\Phi = \frac{\Phi_n p_v}{(p_b - p_v) V_0}, \quad (2.7)$$

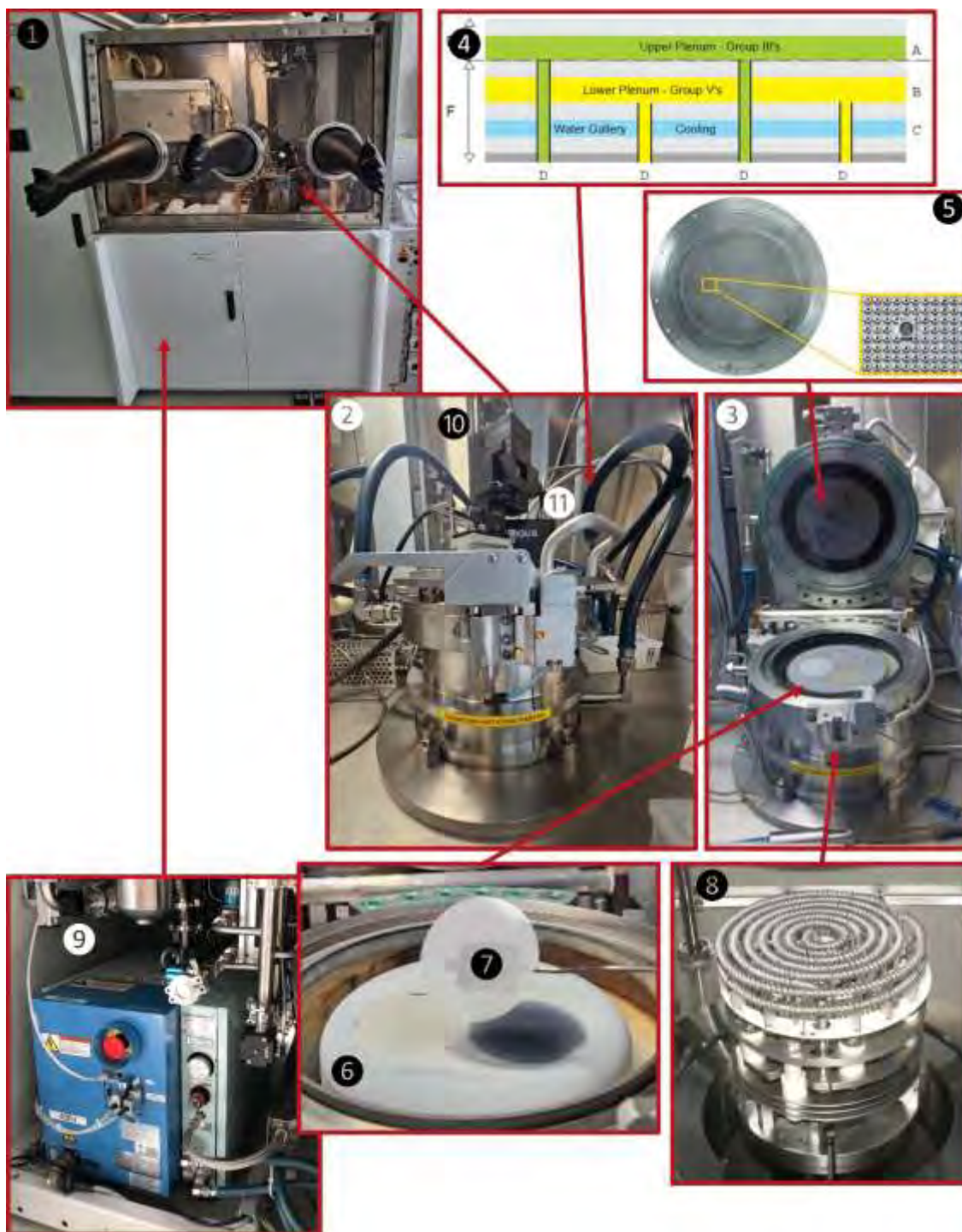
gdzie Φ_n – przepływ gazu nośnego, p_v – ciśnienie par prekursora, p_b – ciśnienie wewnątrz bubblera, V_0 – objętość gazu w warunkach standardowych. Zależność od temperatury bubblera zawiera się w empirycznym wyrażeniu na ciśnienie par prekursora [279].

$$\log(p_v) = A - \frac{B}{T}, \quad (2.8)$$

gdzie A i B są parametrami dopasowania, charakterystycznymi dla danej substancji oraz T – temperatura. W celu utrzymania stałej temperatury bubblerów, te znajdują się w łaźniach wodnych o zadanej temperaturze (Rys. 2.2 ⑨). Są to dla TEB – 20 °C, TMAI – 18 °C, TMGa – 0 °C, co przekłada się na ciśnienia par odpowiednio 53 mbar, 10,4 mbar, 91,2 mbar. Podobnie jak w przypadku temperatur, również ciśnienie w bubblerach jest utrzymywane stałe na poziomie 1300 mbar. Zatem jedynym zmiennym podczas wzrostu parametrem technologicznym, który wpływa na ilość prekursora dostarczanego do reaktora jest przepływ gazu nośnego przez bubbler.

Wszystkie prekursory w obecności gazu nośnego są kierowane do reaktora polerowanymi elektrycznie. Należy zaznaczyć, że w układzie znajdują się dwa niezależne zestawy rurek. Nazywane są liniami metaloorganiczną i wodorkową. Oznacza to, że w przypadku pierwszej z nich przepływają przez nią jedynie związki metaloorganiczne, a przez drugą jedynie amoniak. Innymi słowy, nie istnieje fizyczna możliwość, aby prekursory mogły się zmieszać lub przereagować przed dotarciem do komory reaktora.

Stosowanym w układzie reaktorem jest reaktor typu Close Coupled Showerhead (CCS, Rys. 2.3 ②, ③). Jest umieszczony w komorze rękawicowej wypełnionej azotem (Rys. 2.3 ①). Nazwa showerhead oznacza, że dostarczane prekursory są rozdzielane na wiele, małych, równo oddalonych otworów (100 otworów na in² o średnicy 0,6 mm), co konstrukcją przypomina słuchawkę prysznicową (Rys. 2.3 ⑤). Ma ona zapewnić jednorodne dostarczanie prekursorów na wzrastającą powierzchnię. Do pokrywy reaktora dostarczana jest woda o temperaturze 45 °C, która cyrkuluje między drobnymi rurkami zakończonymi wspomnianymi otworami (Rys. 2.3 ④). Jej rolą jest odprowadzanie ciepła z tego elementu układu. Za stałość temperatury odpowiadają agregaty chłodnicze firmy Affinity (niepokazane).



Rys. 2.3 Reaktor MOVPE stosowany w niniejszej pracy. ① - komora rękawicowa, ② - zamknięty reaktor, ③ - otwarty reaktor, ④ - schemat przekroju pokrywki reaktora z zaznaczonymi liniami metaloorganiczną i wodorkową oraz obiegiem wody chłodzącej, ⑤ - zbliżenie na układ otworów w pokrywce, ⑥ - obrotowy susceptor grafitowy z wydrążonymi trzema dwucalowymi kieszeniami na podłoża, ⑦ - dwucalowe podłoże szafirowe podnoszone przy użyciu przyssawki, ⑧ - trzystrefowy grzejnik, ⑨ - pompa procesowa, ⑩ - interferometr optyczny, ⑪ - pirometr optyczny. Obrazki ④, ⑤, ⑧ pochodzą z [280].

Strumień prekursorów kierowany jest na podłoża krystaliczne (Rys. 2.3 ⑦). W naszych badaniach stosowaliśmy polerowane podłoża Al_2O_3 (korund) potocznie

nazywane szafirem. Użyty kryształ miał orientację (0001), tj. płaszczyzna *c*. Wykorzystywaliśmy podłoża o trzech różnych kątach odchylenia orientacji krystalograficznej (ang. offcut) w kierunku $[1\bar{1}00]$, tj. kierunek *m*. Były to $0,3^\circ$, $0,6^\circ$, 1° . Podłoża znajdują się w wydrążonych kieszeniach elementu nośnego i grzejnego podłoża, czyli susceptora (Rys. 2.3 ⑥). Susceptor użyty w procesach może jednocześnie pomieścić trzy dwucalowe podłoża. Jest zrobiony z grafitu pokrytego warstwą węgla krzemowego. Aby zapewnić większą jednorodność otrzymywanego materiału, susceptor obraca się. Typowa prędkość obrotu zastosowana dla znaczącej większości procesów wynosiła 50 obrotów na minutę. Możliwa jest również zmiana odległości susceptora od pokrywy reaktora. Jednak dla wszystkich procesów wynosiła ona 11 mm.

Pod susceptorem umieszczony jest trzystrefowy grzejnik (Rys. 2.3 ⑧), którego grzałki stanowi zwinięty drut wolframowy. Moc prądu płynącego przez każdą ze stref może być ustalana niezależnie. Dzięki temu możliwe jest poprawienie jednorodności rozkładu temperatury na susceptorze. Moc całkowita prądu dostarczanego do grzejnika jest dobierana w taki sposób, aby wskazania termopary znajdującej się przy grzejniku były zgodne z wartością zadaną. Należy przy tym zaznaczyć, że z perspektywy wzrostu istotna jest realna temperatura na powierzchni podłoża i najczęściej odbiega ona od wskazań termopary.

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale jednym z istotnych parametrów wzrostu jest ciśnienie. W przypadku stosowanego układu jest ono kontrolowane przy użyciu pompy Ebara ESA25-D (Rys. 2.3 ⑨), do której doprowadzona jest rura odprowadzająca gazy z reaktora. Następnie gazy wylotowe trafiają do trzykolumnowego skrubera (niepokazane, ang. scrubber), czyli urządzenia pochłaniającego z moką filtracją, którego zadaniem jest neutralizacja gazów wylotowych. Każda z kolumn zawiera kwas siarkowy (VI) reagujący z amoniakiem, co prowadzi do powstania siarczanu (VI) amonu. Na koniec zneutralizowane gazy procesowe trafiają do atmosfery.

Opisany układ MOVPE jest stosunkowo złożony i pozwala na sterowanie wieloma parametrami procesowymi. Zatem istotna staje się możliwość posiadania wglądu w to,

co dzieje się podczas wzrostu wewnątrz zamkniętego reaktora. Dlatego dużą zaletą dostępnego nam urządzenia jest posiadanie dodatkowego osprzętu zamontowanego na pokrywie reaktora. Są to interferometr optyczny (Rys. 2.3 ⑩) oraz pirometr optyczny ARGUS (Rys. 2.3 ⑪). Interferometr optyczny wykorzystuje pochodzącą z fotodiody wiązkę światła o długości fali 635 nm. Jest ona kierowana na kostkę światłodzielącą (ang. beam splitter), która część światła kieruje przez port optyczny na powierzchnię znajdującego się w reaktorze podłoża. Następnie detektor rejestruje intensywność światła docierającego do niego przez kostkę światłodzielącą po odbiciu od podłoża. Wraz z przyrostem grubości warstwy hodowanego materiału na powierzchni podłoża rejestrowane odbite światło zmienia swoją intensywność na skutek interferencji i rozpraszania. Na podstawie obserwowanych zmian podczas wzrostu możliwe jest oszacowanie grubości materiału, dynamiki przyrostu warstwy oraz ocena jej porowatości i szorstkości. Z kolei pirometr optyczny ARGUS przy użyciu fotodiod rozmieszczonych wzdłuż promienia pokrywy reaktora rejestruje promieniowanie emitowane przez rozgrzane powierzchnie. Na podstawie rozkładu Plancka dla ciała doskonale czarnego przelicza energię promieniowania na wartość temperatury. Dzięki odpowiedniemu rozmieszczeniu fotodetektorów oraz obracaniu się susceptora ze stałą częstotliwością możliwe jest wykonanie mapy przestrzennej rozkładu temperatury na całym susceptorze oraz na wszystkich trzech podłożach. Mimo zmiennych warunków istotnych dla przewodnictwa cieplnego (np. przyrost materiału, zmiana gazu w reaktorze – wodór, amoniak, azot), precyzyjny odczyt rzeczywistej temperatury powierzchni oraz niezależna kontrola trzech stref grzejnych umożliwiającą odpowiednią korektę temperatury w poszczególnych miejscach na podłożu. Pozwala to na zwiększenie jednorodności rozkładu temperatury – jednego z kluczowych parametrów procesowych. Ze względu na większą wiarygodność pirometrycznego odczytu wartości temperatury względem wartości podawanej przez termoparę w dalszej części pracy poprzez temperaturę wzrostu będziemy rozumieć temperaturę wskazaną przez układ ARGUS.

2.3. Metoda MOVPE w kontekście wzrostu azotku boru

Wraz ze wzrostem zainteresowania badaniami nad azotkiem boru zaczęła dynamicznie rozwijać się technologia jego otrzymywania. Niewątpliwie prym w tej dziedzinie wiedzy wspomniany we wstępie Takashi Taniguchi, który obecnie wytwarza najlepszej jakości strukturalnej kryształy azotku boru, wykorzystując wzrost przy użyciu wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury (HPHT, ang. High-Pressure High-Temperature method) [164]. O dużej popularności jego materiału świadczy fakt, że w związku z licznymi współpracami międzynarodowymi w latach 2020-2025 był współautorem ponad 300 publikacji rocznie. Inną popularną metodą do otrzymywania dobrej jakości kryształów jest wzrost z topnika metalicznego (ang. Metal Flux Solution). Metoda ta pozwala na otrzymywanie kryształów o mniejszej grubości, ale istotnie większej powierzchni ($\sim \text{mm}^2$) względem HPHT. Warto wspomnieć o tej metodzie również ze względu na naszą współpracę z Jamesem Edgarem z Kansas State University, który biegle posługuje się wspomnianą techniką, dając nam dostęp do izotopowo czystych kryształów azotku boru [163]. Ze względu na polskie tradycje i osiągnięcia we wzroście azotków metodą amonotermalną [281,282] należy również nadmienić, że metoda ta w ostatnim czasie również umożliwiła wzrost azotku boru [283].

Mimo wysokiej jakości kryształów objętościowych umożliwiających demonstrację interesujących własności fizycznych materiału, nie dają one w bezpośredni sposób perspektywy ich zaadaptowania do zastosowań dnia codziennego. Wynika to z ograniczonych możliwości skalowania technologii, podczas gdy myśląc o masowej produkcji, istotne oprócz odpowiedniej jakości strukturalnej jest również otrzymywanie dużych powierzchni materiału. Takie możliwości dają z kolei techniki wzrostu epitaksjalnego.

Termin *epitaksja* pochodzi z języka greckiego (gr. *epi* + *taxis*) i można go przetłumaczyć jako *na uporządkowanym*. W kontekście wzrostu półprzewodników oznacza, że kierunki krystalograficzne hodowanego materiału są zorientowane zgodnie z kierunkami krystalicznego podłoża. Wzrost epitaksjalny ma niebagatelne znaczenie dla

otrzymywania wysokiej jakości materiału. W początkowym stadium wzrostu na powierzchni podłoża tworzą się zarodki materiału. Z czasem rozrastają się na boki aż do momentu napotkania innego ziarna z rozrośniętego zarodka. Wtedy też zrastają się ze sobą. Jeśli ziarna są względem siebie zdeorientowane, wówczas na granicy wzrostu powstają liczne defekty strukturalne. Z kolei w sytuacji identycznego ułożenia kryształu, czyli epitaksji, powstająca ze zrastających się ziaren ciągła warstwa powinna być pozbawiona defektów, tworząc monokryształ.

Techniki wzrostu epitaksjalnego są wykorzystywane również do azotku boru. W wielu przypadkach stosuje się chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD, ang. Chemical Vapor Deposition) [284–287]. Podczas wzrostu wykorzystuje się metaliczne podłoże, które umożliwia katalityczne powstawanie materiału. W związku z tym w wyniku pasywacji podłoża powstałym azotkiem boru dalszy wzrost jest hamowany i ograniczony do pojedynczych warstw atomowych. Z kolei epitaksja z wiązek molekularnych (MBE, ang. Molecular Beam Epitaxy) wiąże się z bardzo małymi prędkościami wzrostu [288–291]. Bardzo obiecująca natomiast jest epitaksja z fazy gazowej związków metaloorganicznych (MOVPE, ang. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy), ponieważ umożliwia większą prędkość wzrostu przy jednoczesnym zachowaniu stosunkowo dobrej jakości krystalicznej nawet przy zastosowaniu niekatalitycznych podłoży, dzięki czemu wzrost nie jest limitowany do pojedynczych warstw atomowych [292–295].

Pierwsze prace dotyczące wzrostu azotku boru przy użyciu MOVPE zaczęły pojawiać się na przełomie lat 80. i 90. XX wieku [296,297]. Od tego czasu różne grupy badawcze testowały różne podejścia mające na celu otrzymanie azotku boru o możliwie najlepszych własnościach. Jako podłoża stosowano między innymi metale [298–300], krzem [301], azotek glinu [302–304], azotek galu [161,305], szafir o różnych orientacjach [306]. Najczęściej stosowanymi prekursorami były trietylobor z amoniakiem. Jednak jako alternatywne źródło dla boru wykorzystywano również między innymi trimetylobor ((CH₃)₃B) [307–309], diboran (B₂H₆) [307]. Dokonywano również wzrostu azotku boru

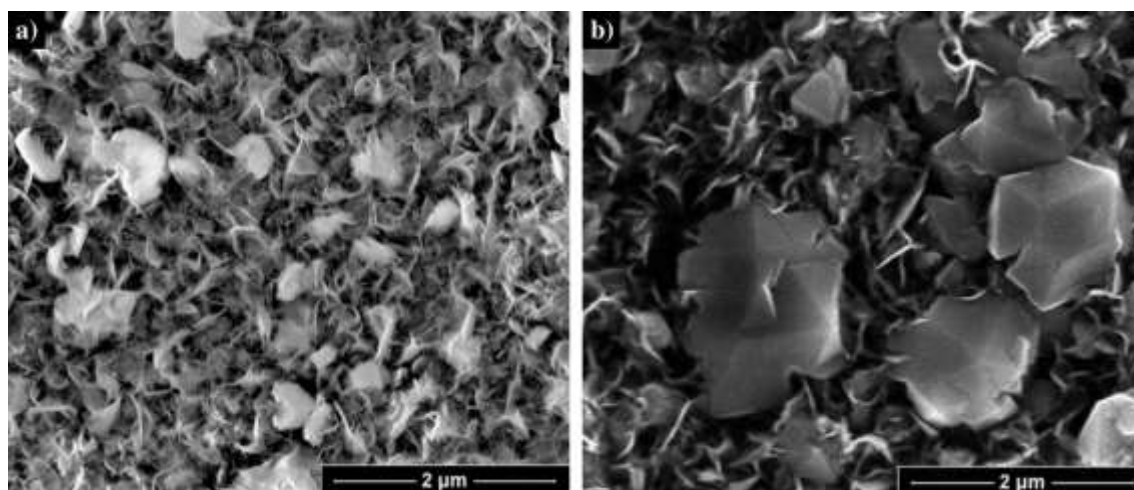
przy użyciu pojedynczych prekursorów zawierających w swojej strukturze zarówno bor jak i azot, np. borazynę ($B_3N_3H_6$) [310–312] lub tris(dimetyloamino)boran ($B(N(CH_3)_2)_3$) [313]. W naszych badaniach wzrastaliśmy azotek boru na podłożach szafirowych o orientacji (0001) przy użyciu trietyloboru i amoniaku. Jest to najwcześniej i jednocześnie najczęściej stosowana kombinacja związków. Dlatego dalsza część niniejszego rozdziału będzie skupiać się na wzroście MOVPE na szafirze z wykorzystaniem trietyloboru i amoniaku.

Zdecydowana większość literatury związanej ze wzrostem azotku boru skupia się na zaprezentowaniu wyników, często dość podstawowej, charakteryzacji otrzymanego materiału. Omawiane przez autorów licznych prac serie próbek nierzadko różnią się pojedynczym parametrem procesowym. Na tej podstawie dochodzą oni do konkluzji na temat optymalnego zestawu parametrów wzrostu. Jednocześnie nie zagłębiają się w szczegóły procesów zachodzących podczas wzrostu. Istotnie inne podejście reprezentował Krzysztof Pakuła, który dał podwaliny do dostępnej w naszej grupie technologii wzrostu azotku boru i tym samym zrozumienia zachodzących w jego trakcie procesów. W swojej ostatniej pracy zatytułowanej *Fundamental mechanism of hBN growth by MOVPE* zbadał zależności funkcyjnych między kolejnymi parametrami wzrostu, m.in. ciśnieniem, przepływem prekursorów, temperaturą [314]. Co istotne, zakres zmienności wymienionych parametrów był bardzo szeroki. Na tej podstawie wyróżnił kolejne reżimy wzrostu azotku boru.

Najprostszym technologicznie sposobem wzrostu azotku boru przy użyciu MOVPE jest tryb ciągły (CFG, ang. Continuous Flow Growth). Polega on na stałym i jednoczesnym wprowadzaniu obu prekursorów do komory reaktora. W tym trybie wzrostu można wskazać na dwa reżimy, w których zachodzi wydajna synteza materiału. Są to warunki niskiego przepływu amoniaku i niskiego ciśnienia (LALP, ang. Low Ammonia Low Pressure) oraz wysokiego przepływu amoniaku i wysokiego ciśnienia (HAHP, ang. High Ammonia High Pressure). Warunki te odpowiadają spotykanym często w obliczeniach DFT (ang. Density Functional Theory) odpowiednio warunkom bogatych w azot

(nitrogen-rich) oraz ubogim w azot (nitrogen-poor). Prędkość wzrostu w warunkach LALP zależy liniowo od temperatury i jest możliwy w temperaturze nawet 550 °C. To sugeruje, że w tym reżimie mechanizm wzrostu nie jest limitowany barierą aktywacji pojedynczej reakcji chemicznej. Obserwowana zależność temperaturowa stanowi raczej wypadkową procesów fizycznych zachodzących na powierzchni wzrostowej, takich jak adsorpcja fizyczna, desorpcja oraz dyfuzja powierzchniowa atomów boru i cząsteczek amoniaku. Należy jednocześnie zauważyć, że przy najniższych z badanych ciśnień (100 mbar) prędkość wzrostu wykazuje silną zależność od strumienia amoniaku. Wraz ze zwiększeniem przepływu zmniejsza się prędkość wzrostu. Sugeruje to, iż wzrost temperatury sprzyja jego intensywniejszej desorpcji z powierzchni, prowadząc do lokalnego zubożenia w azot. Taki stan może zwiększać efektywność heterogenicznej katalizy reakcji powierzchniowych i umożliwiać wzrost w tak niskiej temperaturze. W odróżnieniu od LALP, w warunkach HAHP wzrost zachodzi dopiero powyżej temperatury 950 °C. Prędkość wzrostu dynamicznie przyspiesza wraz ze wzrostem temperatury aż do osiągnięcia 1200 °C, powyżej której przestaje się istotnie zmieniać, co wskazuje na istnienie dobrze zdefiniowanej bariery energetycznej charakterystycznej dla reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni wzrostowej. Jednym z prawdopodobnych etapów limitujących kinetykę wzrostu w tym zakresie temperatur jest rozkład amoniaku, analogiczny do obserwowanego w obecności galu oraz na powierzchni GaN [315]. W konsekwencji wzrost azotku boru w warunkach HAHP i temperaturach poniżej 1200 °C należy klasyfikować jako wzrost limitowany kinetyką reakcji chemicznych. Dopiero powyżej tej temperatury, gdy amoniak ulega szybkiemu i niemal całkowitemu rozkładowi, możliwe staje się przejście do reżimu limitowanego transportem masy. Dla obu omawianych reżimów wzrostu zależność prędkości wzrostu od przepływu TEB jest liniowa dla próbek hodowanych w 1150 °C. Oznacza to, że prekursor boru nie wpływa na wydajność syntezy, a taki sam charakter zależności zarówno dla LALP jak i HAHP wskazuje na pasywną rolę tego związku podczas syntezy azotku boru.

Analiza obrazów SEM próbek otrzymanych w warunkach HAHP (Rys. 2.4) ujawnia ponadto ich wyraźnie polikrystaliczną mikrostrukturę, zbudowaną z ziaren w postaci cienkich płatków o średnicach porównywalnych z grubością warstwy. Płatki te są w dużej mierze zorientowane prostopadle do powierzchni podłoża, co prowadzi do powstania porowatej morfologii warstwy. Taka postać ziaren wskazuje na silnie anizotropowy charakter wzrostu, w którym dyfuzja po powierzchni zdezorientowanych płatków jest wysoce efektywna. Natomiast chemisorpcja i wbudowanie atomów zachodzą głównie na ich krawędziach, będących jedynymi obszarami z nienasyconymi wiązaniami kowalencyjnymi. Dodatkowo obserwowane wygięcia i pofałdowania płatków świadczą o dużej elastyczności otrzymanego materiału.



Rys. 2.4 Obrazy SEM dla próbek hodowanych metodą CFG w warunkach HAHP w temperaturze 1050 °C: a) próbka o grubości 380 nm, b) próbka o grubości 800 nm. Obrazy pochodzą z [314].

Zwiększenie temperatury wzrostu oraz stosunku V/III jak również wzrost na gładkiej powierzchni krystalicznej prowadzi do ograniczenia wyginania się płatków materiału i tym samym powstania ciągłej warstwy materiału ułożonego równolegle do podłoża. Skutkuje to również istotną redukcją prędkości wzrostu. Wielu autorów utożsamia ten efekt z obecnością reakcji pasożytniczych między prekursorami w fazie gazowej w analogii do wzrostu azotku glinu [316–319]. Jednak analiza przeprowadzona przez Krzysztofa Pakułę prowadzi do odmiennych wniosków [314]. Na podstawie obrazów mikroskopii sił atomowych postuluje, że krawędzie warstw atomowych rozrastających się w kształt trójkąta w warunkach HAHP są zakończone azotem. Takie założenie jest

również spójne z obliczeniami [320–323]. W tej sytuacji jedynymi możliwymi miejscami, gdzie może zajść chemisorpcja i przyłączenie się kolejnego atomu są wierzchołki tegoż trójkąta. W momencie powstania ciągłej warstwy dostępność punktów chemisorpcji istotnie spada, co hamuje dalszy wzrost. Sugeruje to, że samoograniczanie się wzrostu (ang. self-termination) w trybie CFG nie wynika z reakcji pasożytniczych, lecz z wygładzania powierzchni wzrostowej. To z kolei prowadzi do omówienia kolejnego trybu wzrostu.

Pulsacyjny tryb wzrostu w kontekście azotku boru został wprowadzony przez Kobayashiego i in. w 2008 roku pod nazwą Flow-rate Modulation Epitaxy (FME, pol. epitaksja z modulacją natężenia przepływu) [300]. Polega on na naprzemiennym wprowadzaniu do reaktora prekursora borowego oraz azotowego. Celem tego podejścia jest uniknięcie mieszania prekursorów w fazie gazowej. Dodatkowo stosuje się przerwy między pulsami prekursorów z przepływem gazu nośnego, które mają umożliwić skuteczniejsze pozbycie się prekursora wprowadzonego tuż przed przerwą. Przerwy te w anglojęzycznej literaturze nazywane są „interrupt” i polskojęzyczne odpowiedniki nie są popularne. W dalszej części pracy będziemy nazywali je pauzami. Wpływ obecności pauz po odpowiednich pulsach badali Zhang i in. [324]. Z badań tych wynika, że zastosowanie pauzy po pulsie TEB może zwiększać ruchliwość atomów boru adsorbowanych na powierzchni (dalej nazywanych adatomami), zwiększając przy tym prędkość wzrostu. Z kolei zastosowanie pauzy po obu pulsach prowadzi do jeszcze większego zwiększenia prędkości wzrostu przy jednoczesnej redukcji chropowatości powierzchni. Jednak mimo mniejszej prędkości wzrostu najlepszą jakość krystaliczną otrzymano dla warstwy hodowanej z zastosowaniem pauzy jedynie po pulsie amoniakowym. Taki właśnie schemat pulsowania (pauza – TEB – NH_3) został niezależnie opracowany jako optymalny kilka lat wcześniej przez Krzysztofa Pakułę i stał się standardem w naszej grupie. Był on pośrednim wynikiem badań nad wzrostem FME analogicznych do omawianych wcześniej badań nad wzrostem w trybie FME. Zauważono, że dynamika zależności prędkości wzrostu od temperatury przypomina tę dla wzrostu CFG w reżimie HAHP, co wskazuje, że wzrost w trybie FME zachodzi

podczas warunków bogatych w azot. To właśnie dlatego pauza po pulsie NH_3 gra tak dużą rolę, bowiem związek ten prowadzi do pasywacji powierzchni i ograniczania możliwości chemisorpcji atomów boru. Wnioski wyciągnięte na podstawie analizy wzrostu CFG doprowadziły do postawienia hipotezy dotyczącej mechanizmu wzrostu podczas trybu FME, zgodnie z którą okresowe usuwanie azotu z powierzchni warstwy skutkuje czasową aktywacją krawędzi atomowych azotku boru. W zamyśle umożliwia to chemisorpcję boru w warunkach będących lokalnie bogatych w bor. Jednocześnie etap ten może prowadzić do częściowej korozji lub chropowacenia krawędzi atomowych. Takie zachowanie obserwowane jest podczas wygrzewania warstw azotku boru w atmosferze wodoru [325,326]. Następujący w dalszej kolejności puls amoniaku sprzyja rekonstrukcji wiązań atomowych oraz dalszemu uporządkowanemu wzrostowi, zanim kolejna pauza ponownie zainicjuje proces aktywacji krawędzi. Taki mechanizm można opisać obrazowo jako „jeden krok wstecz, aby wykonać dwa kroki naprzód”. Prowadzi on do wolnego, lecz trwałego przyrostu warstwy, ponieważ uniemożliwia otrzymanie gładkiej powierzchni hamującej zatrzymującej wzrost w trybie CFG. Dzięki temu możliwe jest otrzymywanie warstw o grubościach sięgających setek nanometrów. Ma to jednak swoją cenę, bowiem prowadzi do powstawania większej liczby defektów strukturalnych. Te z kolei tworzą charakterystyczne złożone pasma fotoluminescencyjne obserwowane dla długości fali z zakresu widzialnego [192]. Próba rozwiązaniem tego problemu miało być opracowanie kolejnego trybu wzrostu stosowanego w naszej grupie.

Łączony tryb wzrostu (CGM, ang. Combined Growth Mode) lub wzrost dwuetapowy (ang. 2-stage epitaxy) został wprowadzony przez Aleksandrę Dąbrowską jako semihomoepitaksjalne podejście do wzrostu azotku boru [327]. Tryb ten zakłada wyhodowanie ciągłej warstwy w trybie CFG, a następnie zmianę warunków wzrostu na tryb FME. Takie podejście umożliwia wykorzystanie zalet każdego z trybów w celu osiągnięcia lepszej jakości strukturalnej materiału względem sytuacji, w której każdy z etapów był hodowany osobno. Tryb ciągły prowadzi do powolnego i kontrolowanego powstawania cienkiej, samoograniczającej się warstwy. Stanowi ona bufor oddzielający powierzchnię wzrostową od podłoża. Dzięki temu następujący później wzrost w trybie

pulsacyjnym zachodzi na gładkiej warstwie azotku boru. Mimo chaotycznego charakteru wzrostu w tym trybie wzrost na gładkim buforze redukuje liczbę defektów strukturalnych i tym samym obniża intensywność luminescencji z zakresu widzialnego. W ramach wspomnianej pracy została wykonana optymalizacja czasu trwania poszczególnych etapów. Z pomiarów rentgenowskich wynika, że skrócenie czasu wzrostu warstwy buforowej prowadzi do zmniejszenia zawartości amorficznego azotku boru w warstwie. Dalsza optymalizacja została osiągnięta poprzez dobranie podłoża o odpowiednim kącie odchylenia orientacji [306]. Poprzez zastosowanie podłoża o kącie dezorientacji 1° oraz warstwy buforowej hodowanej przez 10 minut naszej grupie udało się osiągnąć szerokości pików ramanowskiego na poziomie 16 cm^{-1} . Dla porównania typowymi wartościami spotykanymi w literaturze dla wzrostu MOVPE na szafirze są $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ [294,328–330]. Dla wzrostu CVD na metalach jest to $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ [331–333], a dla kryształów objętościowych $4\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ [334,335]. Jednocześnie parametr ten może stanowić dobry wskaźnik ogólnej jakości krystalicznej materiału.

Mimo dotychczasowych sukcesów osiągniętych przez naszą grupę w obszarze wzrostu azotku boru przy użyciu MOVPE, wciąż istnieje przestrzeń na dalszą poprawę jakości strukturalnej i optycznej otrzymywanego materiału. Aby to osiągnąć, istotne staje się dogłębne zrozumienie mechanizmów wzrostu, które grają kluczową rolę podczas wzrostu dwuetapowego, w szczególności w fazie wzrostu FME. Póki co literatura w tym temacie jest mocno ograniczona. W dalszej części niniejszej pracy przedstawimy wyniki badań, które umożliwiają uzupełnić brakujący stan wiedzy.

3. Techniki charakteryzacji struktury i własności fizycznych

W celu kompleksowej charakteryzacji otrzymanych struktur wykorzystaliśmy szereg komplementarnych technik eksperymentalnych, umożliwiających analizę ich właściwości strukturalnych, morfologicznych oraz optycznych. Zastosowane przez nas metody pozwalają na wieloaspektową ocenę jakości otrzymanych warstw, obejmującą zarówno ich strukturę krystaliczną i mikrostrukturę, jak i topografię powierzchni oraz właściwości optyczne, dostarczając tym samym spójnego i wzajemnie uzupełniającego się obrazu badanego materiału.

Ze względu na szeroki zakres wykorzystanych technik, szczegółowe omówienie wszystkich aspektów ich działania nie jest konieczne z punktu widzenia interpretacji przedstawionych wyników. W związku z tym w dalszej części rozdziału ograniczamy się do przedstawienia podstawowych zasad działania poszczególnych metod oraz tych elementów ich funkcjonowania, które mają kluczowe znaczenie dla prawidłowego zrozumienia uzyskanych rezultatów eksperymentalnych i ich właściwej interpretacji.

3.1. Rentgenowskie metody dyfraktometryczne

Rentgenowskie metody dyfraktometryczne stanowią jedno z podstawowych narzędzi wykorzystywanych do charakteryzacji strukturalnej materiałów krystalicznych oraz cienkich warstw. Umożliwiają one uzyskanie informacji o strukturze krystalicznej, orientacji krystalograficznej, jakości krystalicznej, grubości warstw oraz morfologii interfejsów. Ze względu na swoją niedestrukcyjną naturę oraz wysoką czułość na uporządkowanie warstw atomowych, techniki te są szeroko stosowane w badaniach materiałów półprzewodnikowych, w tym struktur epitaksjalnych.

Pomiary rentgenowskie przeprowadziliśmy z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert firmy Philips, pracującego w geometrii odbiciowej. Źródłem promieniowania była lampa rentgenowska z anodą miedzią, emitująca charakterystyczne promieniowanie $\text{CuK}\alpha$. Wiązka promieniowania opuszczająca ognisko lampy, początkowo rozbieżna, była następnie formowana przy użyciu zwierciadła Göbla, które przekształca ją w wiązkę równoległą o zwiększonej

intensywności. Element ten pełni również funkcję wstępnego układu monochromatyzującego, ograniczając widmo promieniowania głównie do linii charakterystycznych miedzi. Mimo to na analizowanych w naszych badaniach krzywych dostrzegalny jest sygnał pochodzący z dyfrakcji linii $\text{CuK}\beta_1$, $\text{WL}\alpha_1$ i $\text{WL}\alpha_2$. Natężenie tych dwóch ostatnich zależy od poziomu zużycia lampy.

Po przejściu przez układ optyki pierwotnej wiązka była dodatkowo definiowana przy użyciu szczeliny o szerokości 0,2 mm, a następnie kierowana na powierzchnię badanej próbki, zamocowanej na precyzyjnym stoliku goniometrycznym. Stolik ten umożliwiał kontrolowaną, sterowaną komputerowo zmianę orientacji próbki, w szczególności obrót wokół osi odpowiadającej kątowi padania ω . Promieniowanie odbite lub ugięte na badanej strukturze przechodziło następnie przez szczelinę Sollera, która ograniczała rozbieżność kątową wiązki w płaszczyźnie pionowej. W ten sposób możliwe jest poprawienie rozdzielczości kątowej pomiaru. W dalszej kolejności wiązka przechodziła przez płaski monochromator grafitowy, redukujący udział promieniowania rozproszonego nieelastycznie i tym samym zmniejszający poziom tła pomiarowego. Na koniec wiązka była rejestrowana przy użyciu gazowego detektora proporcjonalnego.

Opisana konfiguracja aparaturowa była wykorzystywana zarówno w pomiarach reflektometrycznych (XRR), jak i dyfrakcyjnych (XRD). Istotnym aspektem geometrii pomiarowej jest również efektywny obszar próbki oświetlany przez wiązkę promieniowania, który zależy od kąta padania ω . Przy małych kątach padania (pomiar XRR) wiązka obejmuje znaczną część powierzchni próbki. Natomiast wraz ze wzrostem kąta (pomiar XRD) plamka na próbce przyjmuje kształt prostokąta o szerokości 2 mm i długości równej długości próbki. W konsekwencji rejestrowany sygnał stanowi wartość uśrednioną pochodzącą z istotnej części powierzchni próbki, co zwiększa reprezentatywność uzyskiwanych wyników dla całej badanej struktury. Z drugiej strony stosunkowo duża wielkość wiązki prowadzi do ograniczenia rozdzielczości przestrzennej pomiaru. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie technik

synchrotronowych. Te z kolei wymagają dużo bardziej zaawansowanej i drogiej infrastruktury pomiarowej.

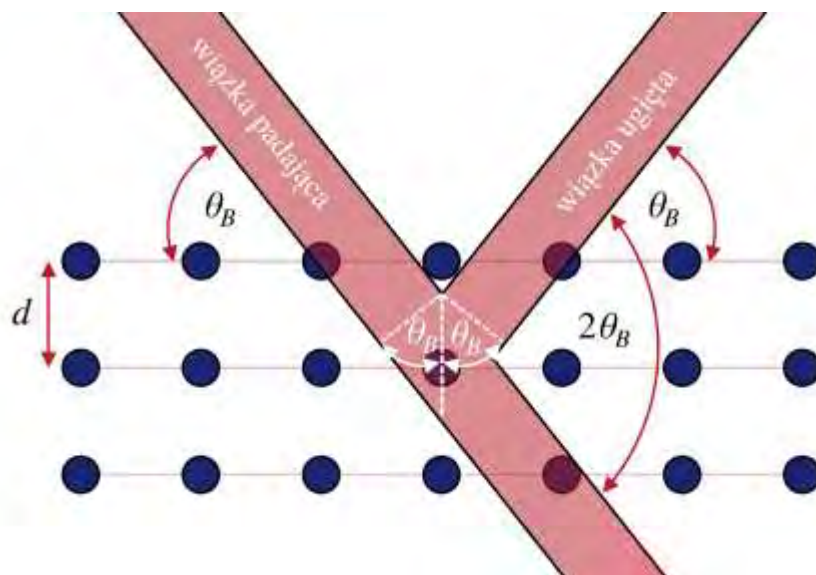
3.1.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego jest jedną z podstawowych metod badania struktury krystalicznej materiałów. Wynika to bezpośrednio z faktu, że długość fali promieniowania rentgenowskiego jest zbliżona do charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych w kryształach, które wynoszą typowo 0,1 – 0,4 nm. Dzięki temu promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z periodyczną strukturą atomową kryształu w sposób umożliwiający obserwację zjawisk interferencyjnych. Mechanizm oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią polega przede wszystkim na jego elastycznym rozpraszaniu na chmurach elektronowych otaczających jądra atomowe. Ponieważ w kryształach atomy są rozmieszczone w sposób uporządkowany, odpowiadająca im gęstość elektronowa również wykazuje periodyczną modulację przestrzenną. W rezultacie fale rozproszone na poszczególnych atomach mogą interferować ze sobą konstruktywnie lub destruktywnie, w zależności od różnicy faz wynikającej z geometrii układu oraz długości fali promieniowania. Warunkiem wystąpienia interferencji konstruktywnej, prowadzącej do obserwacji maksimum dyfrakcyjnego, jest spełnienie prawa Braggów [336], które można zapisać w postaci:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B, \quad (3.1)$$

gdzie n jest rzędem dyfrakcji, λ długością fali promieniowania rentgenowskiego, d odległością międzypłaszczyznową dla rozważanej rodziny płaszczyzn krystalograficznych, natomiast θ_B jest kątem padania promieniowania względem tych płaszczyzn. Kąt ten jest nazywany również kątem Bragga dla podkreślenia, że jest to kąt, dla którego zachodzi warunek Bragga. Prawo to wynika z warunku zgodności faz fal rozproszonych na kolejnych, równoległych płaszczyznach krystalograficznych i stanowi podstawę interpretacji eksperymentów dyfrakcyjnych. Na Rys. 3.1 został schematycznie przedstawiony warunek Bragga na układzie dwóch płaszczyzn atomowych. Należy pamiętać, że w przypadku cienkich warstw epitaksjalnych znajdują się one na podłożu

o wielokrotnie większej grubości (typowo kilkaset mikrometrów). Fakt ten, w połączeniu z wartościami stałych sieci materiałów takich jak grafen czy azotek boru, powoduje, że podczas eksperymentu w konfiguracji odbiciowej możliwa jest dyfrakcja jedynie na płaszczyznach zorientowanych równolegle do podłoża. W przypadku prowadzonych przez nas badań nad płaskimi, płasko leżącymi na podłożu warstwami są to płaszczyzny typu $\{000\}$. Obserwowanie dyfrakcji na inaczej zorientowanych płaszczyznach jest mocno ograniczona ze względu na geometrię układu, ponieważ konieczna byłaby detekcja wiązki przechodzącej przez podłoże. Podłoże z kolei w znacznym stopniu absorbuje i rozprasza ugiętą wiązkę, co może znacząco ograniczyć możliwość rejestracji sygnału.



Rys. 3.1 Schematyczne przedstawienie biegu wiązek promieniowania rentgenowskiego, ilustrujące prawo Braggów dla dyfrakcji rentgenowskiej. d – odległość między kolejnymi płaszczyznami krystalograficznymi, θ_B – kąt Bragga.

Analiza położenia oraz intensywności refleksów dyfrakcyjnych umożliwia wyznaczenie podstawowych parametrów strukturalnych materiału, takich jak odległości międzypłaszczyznowe czy orientacja krystalograficzna badanej warstwy względem podłoża. W tym celu w naszych badaniach wykorzystywaliśmy dwie konfiguracje pomiarowe. W skanie ω badamy zależność natężenia światła wiązki ugiętej jako funkcję kąta wiązki padającej (obrotu próbki) przy ustalonej wartości 2θ (położenia detektora). Jednocześnie wartość 2θ jest dobierana w taki sposób, aby odpowiadała dyfrakcji na

konkretnej rodzinie płaszczyzn. Na podstawie opisanego pomiaru możemy otrzymać informacje na temat tego, jak względem siebie zorientowane są dane płaszczyzny, jak są pochylone. Dla idealnego kryształu zależność $I(\omega)$ przyjmuje kształt bardzo wąskiego pików. Z kolei w przypadku skanu $\omega/2\theta$ oba kąty związane z wiązką padającą jak i ugiętą są zmieniane w sposób synchroniczny. W praktyce oznacza to, że kąt definiujący położenie detektora (2θ) zmienia się dwa razy szybciej względem obracającej się próbki (ω). Taka konfiguracja pozwala na badanie różnie odległych, lecz tak samo zorientowanych (równoległych) płaszczyzn atomowych. W przypadku naszych badań na podstawie tego pomiaru, w szczególności z położenia maksimów pików dyfrakcyjnych, określamy wartość stałej sieci materiału w kierunku c – prostopadłym do płaszczyzny próbki. Ponadto, na podstawie równania Scherrera [337] i analizy szerokości połówkowej pików dyfrakcyjnego (FWHM) dla skanu $\omega/2\theta$ możliwe jest oszacowanie grubości krystalitu D o danej stałej sieci.

$$D = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cos \theta_B}, \quad (3.2)$$

gdzie K jest stałą numeryczną wyznaczoną przez Scherrera jako $2(\ln(2)/\pi)^{1/2} = 0,94$. Jednak zależności od sposobu wyprowadzenia równania (3.2) stała K zmienia swoją wartość [337]. Niemniej jednak oscyluje wokół 1. W przypadku naszych badań do określenia grubości warstw krystalicznych D używaliśmy $K = 0,9$.

3.1.2. Reflektometria rentgenowska (XRR)

Szczególnym przypadkiem równania (3.1) jest granica, w której kąt Bragga dąży do zera ($\theta_B \rightarrow 0$), co formalnie odpowiada sytuacji, w której odległość międzypłaszczyznowa $d \rightarrow \infty$. Oznacza to, że dla bardzo małych kątów padania promieniowania rentgenowskiego nie obserwuje się już dyfrakcji związanej z periodycznym uporządkowaniem atomów, charakterystycznej dla prawa Braggów. Zamiast tego promieniowanie oddziałuje z materiałem w sposób ciągły, a jego zachowanie opisuje się w kategoriach optyki falowej, w szczególności poprzez zjawisko załamania i odbicia na granicy ośrodków o różnych właściwościach optycznych.

W tym reżimie promieniowanie rentgenowskie można traktować jako falę elektromagnetyczną propagującą się w ośrodku charakteryzowanym zespolonym współczynnikiem załamania, który dla promieniowania rentgenowskiego można zapisać jako [338]:

$$n = \sqrt{1 + \chi} \approx 1 + \frac{\chi}{2}, \quad (3.2)$$

gdzie χ oznacza podatność elektryczną ośrodka. Przybliżenie to wynika z faktu, że w zakresie promieniowania rentgenowskiego wartość χ jest bardzo mała. Podatność elektryczna może być bezpośrednio powiązana z gęstością elektronową materiału, a tym samym z jego makroskopową gęstością ρ [338].

$$\chi = -\frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2} \rho_e = -\frac{r_e \lambda^2 N_A Z}{\pi A} \rho, \quad (3.2)$$

gdzie e – ładunek elementarny, λ – długość fali padającego światła, m – masa elektronu, c – prędkość światła, ρ_e – gęstość elektronów, $r_e = e^2/mc^2$ – promień elektronu, N_A – stała Avogadro, Z – liczba atomowa, A – liczba masowa. Z powyższej zamiany rozkładu gęstości elektronowej e na makroskopową gęstość wynika, że dla pomiarów przy niskich kątach padania nie jest ważne ułożenie przestrzenne atomów w materiale, a jedynie jego średnia gęstość. W konsekwencji równania (3.2) współczynnik załamania dla promieniowania rentgenowskiego można zapisać w postaci $n = 1 - \delta$, gdzie δ jest niewielką dodatnią wielkością, typowo rzędu 10^{-6} . Istotnym następstwem tego faktu jest występowanie zjawiska całkowitego zewnętrznego odbicia promieniowania rentgenowskiego dla kątów padania mniejszych od charakterystycznego kąta krytycznego, którego wartość zależy bezpośrednio od gęstości badanego materiału. W przeciwieństwie do dyfrakcji rentgenowskiej, która jest wrażliwa na dalekozasięgowe uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej, reflektometria rentgenowska zależy przede wszystkim od średniej gęstości oraz zmian tej wielkości w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki. Oznacza to, że technika ta może być z powodzeniem stosowana zarówno do badania materiałów krystalicznych, jak i amorficznych, a także struktur

wielowarstwowych o chropowatych interfejsach, niezależnie od stopnia ich uporządkowania krystalicznego.

W przypadku cienkiej warstwy na grubym podłożu promieniowanie rentgenowskie ulega częściowemu odbiciu zarówno od powierzchni warstwy, jak i od granicy warstwa–podłoże. Fale odbite od tych interfejsów interferują ze sobą, prowadząc do powstania charakterystycznych oscylacji interferencyjnych w funkcji kąta padania, zwanych oscylacjami Kiessiga [339]. Analiza ich okresu, amplitudy oraz ogólnego kształtu krzywej odbicia umożliwia wyznaczenie podstawowych parametrów warstwy, takich jak jej grubość, gęstość oraz chropowatość powierzchni i interfejsów. W rezultacie reflektometria rentgenowska stanowi niezwykle użyteczne narzędzie do charakteryzacji cienkich warstw, w szczególności w przypadkach, gdy materiał nie wykazuje wysokiego stopnia uporządkowania krystalicznego.

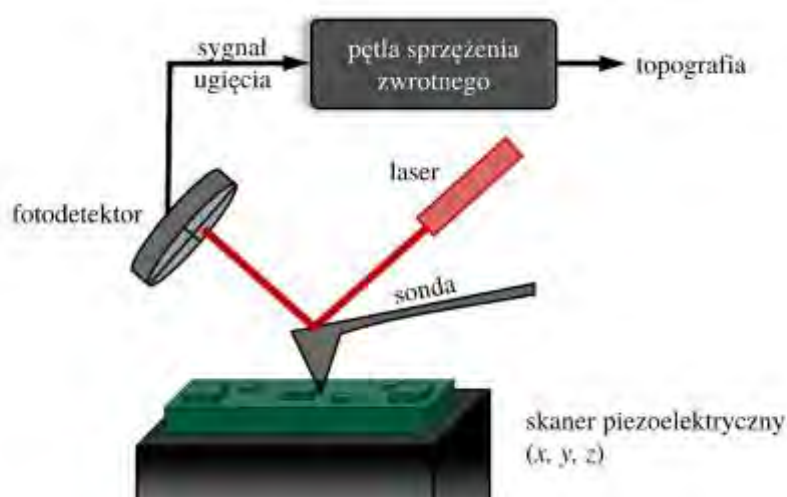
W praktyce laboratoryjnej mimo dużych różnic dotyczących wniosków płynących z wyników XRR i XRD, pomiar pod względem technicznym nie różni się w istotny sposób od opisanego wcześniej (3.1.1 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)) skanu $\omega/2\theta$. Główną różnicą jest wybór odpowiedniego zakresu kąтового.

3.2. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych (AFM, ang. Atomic Force Microscopy) stanowi klasę technik pomiarowych umożliwiających badanie właściwości powierzchni z rozdzielczością sięgającą skali nanometrowej, a w sprzyjających warunkach nawet rozdzielczości atomowej. W przeciwieństwie do technik wykorzystujących wiązki promieniowania lub cząstek (np. mikroskopia optyczna lub elektronowa), mikroskopia sił atomowych opiera się na bezpośredniej interakcji ostrej sondy z powierzchnią badanego materiału. Dzięki temu techniki te są szczególnie wrażliwe na właściwości powierzchniowe i są dobrze przystosowane do charakteryzacji cienkich warstw, struktur dwuwymiarowych oraz interfejsów.

Wszystkie pomiary mikroskopii sił atomowych wykonaliśmy przy użyciu mikroskopu Dimension Icon firmy Bruker Corporation wraz z kontrolerem NanoScope 6.

Niezależnie od zastosowanej techniki badawczej należącej do rodziny mikroskopii sił atomowych przed pomiarem została wykonana kalibracja umożliwiająca między innymi określenie stałej sprężystości dźwigni przy użyciu metody Sadera [340]. Eksperymenty prowadziliśmy na powietrzu w temperaturze pokojowej.



Rys. 3.2 Schemat układu mikroskopii sił atomowych.

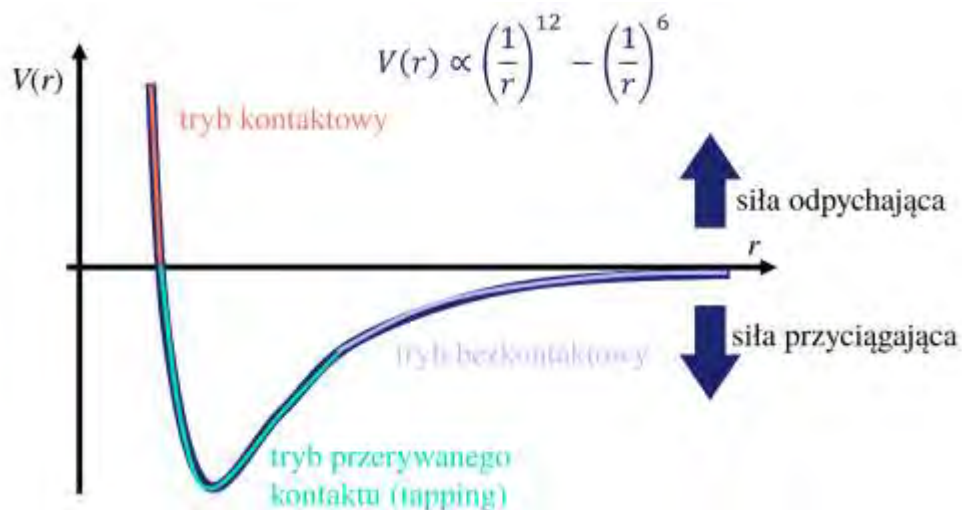
Uproszczony schemat układu AFM przedstawia Rys. 3.2. Kluczowym elementem układu pomiarowego jest sonda, czyli elastyczna dźwignia (ang. cantilever) zakończona ostrzem, której odkształcenie zależy od lokalnych oddziaływań pomiędzy sondą a powierzchnią próbki. Na dźwignię pada wiązka światła laserowego, która po odbiciu kierowana jest na fotodiodę. Na podstawie położenia światła na detektorze możliwe jest precyzyjne określenie wszelkiego rodzaju odkształcenia, ugięcia oraz skręcenia dźwigni na skutek oddziaływania sondy z powierzchnią badanej próbki. W trakcie pomiaru układ sprzężenia zwrotnego reguluje wzajemne położenie sondy i próbki w kierunku prostopadłym do powierzchni tak, aby utrzymać stałą wartość wybranego parametru opisującego stan oddziaływania sondy z próbką. Wartość przemieszczenia w osi pionowej, niezbędna do spełnienia tego warunku, jest rejestrowana jako funkcja położenia sondy w płaszczyźnie powierzchni. W rezultacie otrzymujemy mapę topografii powierzchni $z(x, y)$, gdzie współrzędne x i y odpowiadają położeniu sondy w płaszczyźnie skanowania, natomiast z reprezentuje przemieszczenie skanera w kierunku prostopadłym do powierzchni, odpowiadające względem wysokości topografii. Umożliwia to

wyznaczenie parametrów ilościowych, takich jak chropowatość powierzchni, rozkład wysokości oraz charakterystyczne wymiary struktur powierzchniowych.

Istotną zaletą mikroskopii sił atomowych jest możliwość prowadzenia pomiarów w sposób praktycznie nieinwazyjny. Oddziaływanie sondy z powierzchnią może być utrzymywane na poziomie sił na tyle małych, aby nie powodować trwałych zmian w strukturze badanego materiału. Podczas skanowania względne położenie sondy i próbki jest kontrolowane z wykorzystaniem precyzyjnych przetworników piezoelektrycznych, umożliwiających ruch w trzech kierunkach przestrzennych (x , y , z) z rozdzielczością subnanometrową. Pozwala to na bardzo precyzyjne kontrolowanie położenia sondy względem próbki. Rejestrowany sygnał, związany z oddziaływaniem sondy z powierzchnią, może być następnie wykorzystywany do odtworzenia nie tylko mapy topografii, lecz również innych właściwości lokalnych badanego materiału. Charakter oddziaływania pomiędzy sondą a powierzchnią zależy od rodzaju mierzonej wielkości fizycznej. Poprzez odpowiedni dobór trybu pracy oraz parametrów pomiarowych możliwe jest badanie właściwości, takich jak odpowiedź piezoelektryczna, potencjał elektrostatyczny czy właściwości mechaniczne materiału, co zostanie omówione w kolejnych podrozdziałach. W rezultacie mikroskopia sond skanujących stanowi wszechstronne narzędzie badawcze umożliwiające przestrzenne mapowanie różnorodnych właściwości fizycznych powierzchni z bardzo wysoką rozdzielczością.

Pomiary mikroskopii sił atomowych mogą być prowadzone w różnych trybach pracy, które różnią się charakterem oddziaływania sondy z powierzchnią. Charakter ten zmienia się w głównej mierze w zależności od odległości sondy od powierzchni próbki zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3.3. W niniejszej pracy wykorzystaliśmy dwa podstawowe tryby pracy: tryb kontaktowy oraz tryb przerywanego kontaktu. W trybie kontaktowym (ang. contact mode) ostrze pozostaje w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią próbki, a obraz topografii uzyskujemy poprzez rejestrację ugięcia dźwigni wynikającego z sił oddziaływania pomiędzy sondą a powierzchnią próbki. Tryb ten umożliwia uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości oraz stabilnym sygnale

pomiarowym, jednak ze względu na występowanie sił tarcia może prowadzić do modyfikacji lub uszkodzenia powierzchni, szczególnie w przypadku materiałów miękkich lub słabo związanych z podłożem.

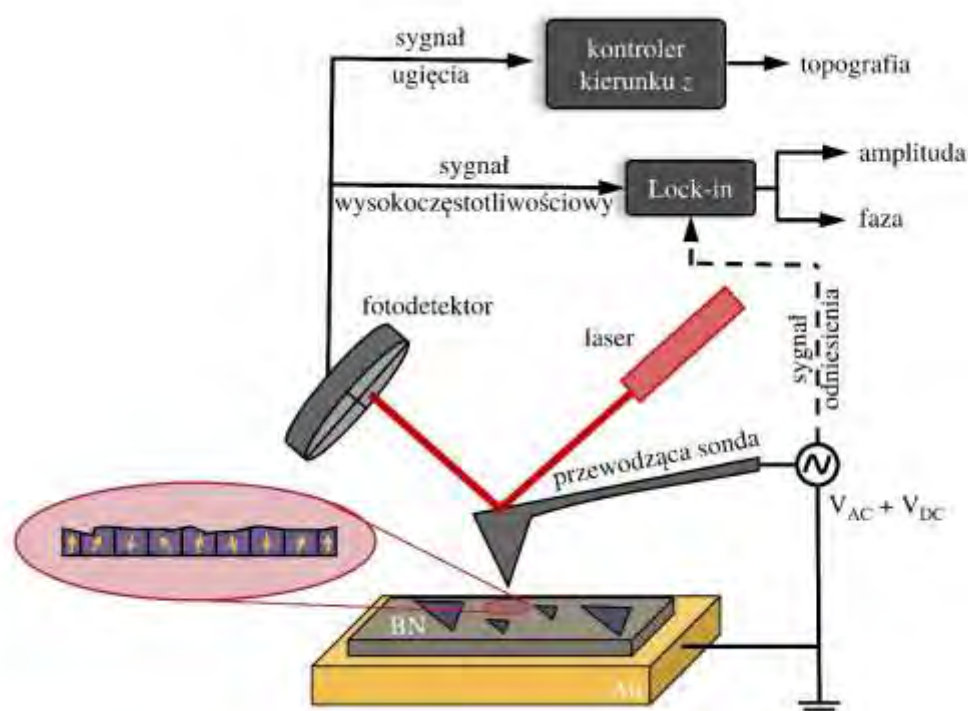


Rys. 3.3 Zależność energii potencjalnej od odległości sondy od próbki opisywana jako potencjał Lennarda Jonesa. Należy zwrócić uwagę, że umiejscowienie nazw poszczególnych trybów pracy AFM jest kwestią umowną. W rzeczywistości zakresy te zachodzą na siebie.

Alternatywnie stosuje się tryby dynamiczne, takie jak tryb przerywanego kontaktu (tryb tappingowy, ang. tapping mode), w których sonda oscyluje w pobliżu powierzchni i okresowo kontaktuje się z próbką. W takim przypadku topografia wyznaczana jest na podstawie zmian parametrów oscylacji dźwigni, wynikających z oddziaływań pomiędzy sondą a próbką wpływających na parametry oscylacji dźwigni. Ograniczenie bezpośredniego kontaktu minimalizuje wpływ pomiaru na badaną powierzchnię, co czyni ten tryb szczególnie użytecznym w badaniach delikatnych struktur oraz cienkich warstw. Szczególnym przypadkiem ograniczania bezpośredniego kontaktu jest tryb bezkontaktowy, w którym ostrze sondy wcale nie dotyka powierzchni próbki, a zmiany drgań dźwigni wynikają z oddziaływań dalekodystansowych między próbką a sondą. Tryb ten nie był jednak wykorzystywany w naszych badaniach. Jednocześnie warto zauważyć, że tryby dynamiczne są bardziej wrażliwe na warunki pomiarowe i właściwości powierzchni, co może wpływać na stabilność obrazowania.

3.2.1. Mikroskopia odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM)

Mikroskopia piezoelektrycznej odpowiedzi (PFM, ang. Piezoelectric Force Microscopy) stanowi rozszerzenie mikroskopii sił atomowych, umożliwiające lokalne badanie elektromechanicznej odpowiedzi materiału związanej z efektem piezoelektrycznym z rozdzielczością nanometryczną. Technika ta pozwala na identyfikację obszarów wykazujących odpowiedź piezoelektryczną, a także na analizę przestrzennego rozkładu oraz orientacji domen ferroelektrycznych.



Rys. 3.4 Schemat układu do mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej. Badania próbka z domenami piezoelektrycznymi (żółte strzałki) znajduje się na przewodzącym podłożu. Między sondą a podłożem przykładane jest napięcie zmienne o znanej częstotliwości. Na podstawie zarejestrowanego ugięcia próbki o tej samej częstotliwości otrzymywana jest amplituda i faza odpowiedzi piezoelektrycznej próbki.

Pomiar realizowany jest w trybie kontaktowym, w którym przewodzące ostrze sondy pozostaje w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią próbki. W typowej konfiguracji pomiarowej przedstawionej na Rys. 3.4 badana warstwa znajduje się na przewodzącym podłożu, co umożliwia przyłożenie napięcia pomiędzy sondą a elektrodą dolną (podłożem). Do sondy przykładane jest napięcie zmienne o zadanej amplitudzie (do 10 V) i częstotliwości (częstotliwości z zakresu kilkudziesięciu-kilkuset kHz), które wywołuje lokalne odkształcenia mechaniczne materiału na skutek odwrotnego efektu

piezoelektrycznego. W wielu implementacjach techniki PFM częstotliwość pobudzania dobierana jest w pobliżu rezonansu kontaktowego układu sonda-próbka, co prowadzi do wzmocnienia sygnału mechanicznego i zwiększenia czułości pomiaru. Indukowane odkształcenia prowadzą do okresowych przemieszczeń powierzchni próbki, które są przenoszone na dźwignię pozostającą w kontakcie z powierzchnią, co jest następnie rejestrowane przez układ detekcyjny mikroskopu. Detekcja odpowiedzi piezoelektrycznej realizowana jest z wykorzystaniem wzmacniacza fazoczułego (ang. lock-in amplifier), który umożliwia selektywną rejestrację sygnału o tej samej częstotliwości i określonej fazie, co przyłożone napięcie pobudzające. Takie podejście umożliwia selektywną detekcję sygnału o częstotliwości pobudzania, co pozwala odseparować odpowiedź piezoelektryczną od innych sygnałów mechanicznych i elektrycznych obecnych w układzie. Amplituda przyłożonego napięcia zmiennego determinuje wielkość pobudzenia piezoelektrycznego, natomiast dodatkowe napięcie stałe umożliwia lokalną modyfikację stanu polaryzacji materiału oraz badanie jego właściwości ferroelektrycznych.

W zależności od sposobu detekcji ruchu dźwigni możliwe jest wyznaczenie zarówno składowej pionowej (wertykalnej) odpowiedzi piezoelektrycznej, odpowiadającej odkształceniom prostopadłym do powierzchni, jak i składowej równoległej (lateralnej) do powierzchni, związanej z odkształceniami bocznymi. Należy przy tym podkreślić, że w obu przypadkach dominująca składowa pola elektrycznego jest skierowana prostopadle do powierzchni próbki (między przewodzącym podłożem a sondą), natomiast różnica wynika z kierunku mechanicznej odpowiedzi materiału oraz sposobu jej detekcji poprzez ugięcie lub skręcenie dźwigni.

Uzyskiwane obrazy PFM przedstawiają przestrzenny rozkład amplitudy oraz fazy odpowiedzi piezoelektrycznej. Amplituda sygnału dostarcza informacji o lokalnej wielkości odpowiedzi piezoelektrycznej. Natomiast faza sygnału jest związana ze znakiem lokalnej odpowiedzi piezoelektrycznej i w materiałach ferro-, piezoelektrycznych odpowiada orientacji wektora polaryzacji. W rezultacie technika

PFM stanowi niezwykle czułe narzędzie do badania lokalnych własności piezoelektrycznych i ferroelektrycznych, pozwalające na ich korelację z morfologią powierzchni oraz innymi właściwościami strukturalnymi materiału.

3.2.2. *Mikroskopia Kelvina (KPFM)*

Mikroskopia Kelvina (KPFM, ang. Kelvin Probe Force Microscopy) stanowi rozszerzenie mikroskopii sił atomowych, umożliwiające mapowanie lokalnej różnicy potencjałów kontaktowych (CPD, ang. contact potential difference) z rozdzielczością nanometryczną. Technika ta pozwala na wyznaczenie różnicy potencjałów kontaktowych pomiędzy przewodzącą sondą a badaną powierzchnią, która wynika z różnicy ich prac wyjścia. W konsekwencji uzyskiwany sygnał jest bezpośrednio związany z lokalnymi właściwościami elektronowymi materiału, takimi jak rozkład ładunku, obecność stanów powierzchniowych, defektów czy wbudowanych pól elektrycznych.

Pomiar realizowany jest zazwyczaj w trybie dynamicznym AFM, w którym na sondę przykładane jest napięcie zmienne, co prowadzi do powstania siły elektrostatycznej zależnej od różnicy potencjałów oraz pojemności układu sonda-próbka. Siła ta wywołuje oscylacje dźwigni, których amplituda zależy od lokalnego potencjału powierzchniowego. Następnie, poprzez odpowiedni dobór napięcia stałego kompensującego tę różnicę potencjałów, możliwe jest wyzerowanie składowej siły elektrostatycznej oscylującej z częstotliwością przyłożonego napięcia. Wartość napięcia kompensującego odpowiada wówczas lokalnemu potencjałowi powierzchniowemu próbki względem sondy. W rezultacie uzyskiwany obraz przedstawia przestrzenny rozkład potencjału powierzchniowego, odzwierciedlający lokalne właściwości elektronowe materiału.

W przeciwieństwie do mikroskopii piezoelektrycznej odpowiedzi, w której kontrast wynika z mechanicznej deformacji materiału indukowanej polem elektrycznym, kontrast w obrazach KPFM ma wyłącznie charakter elektrostatyczny. Oznacza to, że sygnał KPFM nie jest bezpośrednią miarą własności piezoelektrycznych, lecz odzwierciedla lokalny potencjał powierzchniowy, który może zależeć od wielu czynników, takich jak obecność ładunków powierzchniowych, różnice w składzie chemicznym, defekty

strukturalne czy zmiany przewodnictwa. W szczególności, obserwacja kontrastu w pomiarach KPFM nie stanowi jednoznacznego dowodu na obecność piezoelektryczności lub ferroelektryczności, ponieważ podobny kontrast może wynikać z efektów czysto elektrostatycznych, niezwiązanych z odwracalną polaryzacją materiału.

Jednocześnie należy zauważyć, że w materiałach wykazujących uporządkowaną polaryzację elektryczną rozkład potencjału powierzchniowego może być skorelowany z obecnością domen o różnej orientacji polaryzacji. W takich przypadkach obrazy KPFM mogą wykazywać kontrast przestrzenny podobny jakościowo do obrazów PFM. Kluczowa różnica polega jednak na tym, że PFM mierzy bezpośrednio odpowiedź mechaniczną materiału na przyłożone pole elektryczne, co stanowi bezpośrednią konsekwencję efektu piezoelektrycznego, natomiast KPFM mierzy potencjał elektrostatyczny będący pośrednią konsekwencją rozkładu ładunku. Z tego względu techniki te dostarczają komplementarnych informacji, a ich łączne zastosowanie umożliwia bardziej jednoznaczną interpretację lokalnych właściwości elektrycznych badanego materiału.

3.2.3. Ilościowa nanomechanika metodą PeakForce (PeakForce QNM)

Ilościowa nanomechanika metodą PeakForce QNM (ang. PeakForce Quantitative Nanomechanical Mapping) stanowi zaawansowane rozszerzenie mikroskopii sił atomowych, umożliwiające jednoczesne obrazowanie topografii powierzchni oraz lokalnych właściwości mechanicznych materiału w sposób ilościowy. Technika ta opiera się na specjalnym trybie pracy określanym jako PeakForce Tapping, w którym oddziaływanie pomiędzy sondą a próbką jest bezpośrednio kontrolowane poprzez maksymalną wartość siły działającej podczas każdego cyklu kontaktu sonda-próbka.

W odróżnieniu od konwencjonalnych trybów dynamicznych, w których sonda oscyluje w pobliżu swojej częstotliwości rezonansowej, w trybie PeakForce Tapping periodyczny ruch zbliżania i oddalania sondy względem powierzchni realizowany jest przez skaner piezoelektryczny w osi prostopadłej do powierzchni, z częstotliwością rzędu kilku kHz (typowo 1-2 kHz), czyli znacznie poniżej częstotliwości rezonansowej

dźwigni. W każdym cyklu sonda zbliża się do powierzchni próbki, wchodzi z nią w kontakt, a następnie oddala się. Podczas tego procesu rejestrowana jest pełna zależność siły oddziaływania pomiędzy sondą a próbką od ich wzajemnego przemieszczenia, tworząc tzw. krzywą siła-przemieszczenie. Kluczowym parametrem sterującym pomiarem jest maksymalna wartość siły osiągnięta podczas kontaktu. Od tej wielkości wywodzi się nazwa tego trybu, czyli PeakForce (pol. siła szczytowa). Wartość ta jest utrzymywana na stałym poziomie przez układ sprzężenia zwrotnego, co pozwala na precyzyjną kontrolę oddziaływania mechanicznego oraz minimalizację ryzyka uszkodzenia próbki.

Rejestracja krzywej siła-przemieszczenie w każdym punkcie skanowanego obszaru umożliwia wyznaczenie szeregu parametrów mechanicznych o charakterze ilościowym. W szczególności możliwe jest po zastosowaniu odpowiedniemu modelu matematycznego określenie lokalnego modułu Younga, który opisuje sztywność materiału, siły adhezji pomiędzy sondą a powierzchnią, deformacji próbki pod wpływem przyłożonej siły, a także strat energii związanych z oddziaływaniami lepkosprężystymi. Parametry te wyznaczane są poprzez analizę odpowiednich fragmentów krzywej siła-przemieszczenie z wykorzystaniem odpowiednich modeli matematycznych, np. w oparciu o model Hertza, model Johnsona-Kendalla-Roberts (JKR) lub model Derjaguina-Mullera-Toporova (DMT) [341–345].

Istotną cechą tej techniki jest fakt, że informacje mechaniczne uzyskiwane są równocześnie z obrazem topografii, z zachowaniem tej samej rozdzielczości przestrzennej. Pozwala to na bezpośrednią korelację właściwości mechanicznych z morfologią powierzchni oraz identyfikację lokalnych niejednorodności materiału, takich jak granice ziaren, defekty czy obszary o różnym składzie lub strukturze.

3.3. Metody spektroskopii optycznej

Metody spektroskopii optycznej stanowią ważną grupę technik badawczych wykorzystywanych do charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych. Ich działanie opiera się na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z materią, które

może prowadzić do absorpcji, emisji lub rozpraszania światła. Ponieważ procesy te są bezpośrednio związane ze strukturą elektronową oraz dynamiką układu atomowego, spektroskopia optyczna umożliwia uzyskanie informacji o fundamentalnych właściwościach fizycznych materiału, takich jak struktura pasmowa, obecność stanów defektowych czy drganiami sieci krystalicznej. Istotną zaletą tych metod jest ich nieinwazyjny charakter, pozwalający na badanie materiału bez naruszania jego struktury.

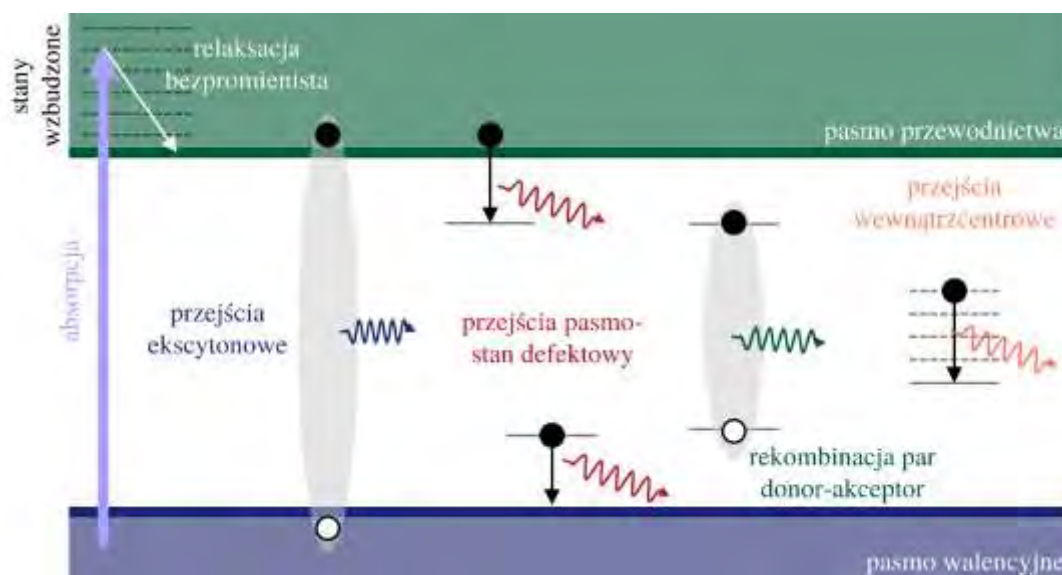
W materiałach półprzewodnikowych oddziaływanie światła z materią prowadzi do przejść pomiędzy stanami o różnych energiach, których charakter oraz prawdopodobieństwo zależą zarówno od właściwości materiału, jak i parametrów promieniowania wzbudzającego. Analiza promieniowania emitowanego, rozproszonego lub transmitowanego przez próbkę pozwala zatem wnioskować o jej właściwościach w sposób pośredni, poprzez obserwację odpowiedzi układu na kontrolowane wzbudzenie optyczne. W zależności od zakresu energii promieniowania oraz sposobu rejestracji sygnału możliwe jest uwrażliwienie pomiaru na różne mechanizmy fizyczne zachodzące w materiale.

W niniejszej pracy metody spektroskopii optycznej stanowiły istotne narzędzie charakteryzacji badanych struktur, dostarczając informacji komplementarnych względem technik strukturalnych i mikroskopowych. W kolejnych podrozdziałach przedstawiamy podstawowe zasady działania zastosowanych technik oraz zakres informacji, jakie umożliwiają one uzyskać w kontekście analizowanych materiałów.

3.3.1. Fotoluminescencja (PL)

Fotoluminescencja (PL, ang. photoluminescence) jest techniką spektroskopową polegającą na analizie promieniowania emitowanego przez materiał w wyniku jego wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym o wyższej energii. W typowym eksperymencie fizyki ciała stałego próbka jest oświetlana światłem laserowym, co prowadzi do wzbudzenia elektronów do stanów o wyższej energii. Następnie, w wyniku relaksacji układu do stanu o niższej energii, dochodzi do emisji fotonów, których energia odpowiada różnicy energii pomiędzy stanami biorącymi udział w przejściu [346].

Analiza widma emitowanego promieniowania pozwala zatem uzyskać informacje o strukturze stanów elektronowych w materiale oraz o mechanizmach rekombinacji nośników ładunku.



Rys. 3.5 Wybrane przejścia elektronowe związane ze zjawiskiem fotoluminescencji w półprzewodniku: absorpcja światła, relaksacja bezpromienista ze stanów wzbudzonych, przejścia ekscytonowe, przejścia między pasmami a stanami domieszkowymi i defektowymi, rekombinacja par donor-akceptor, przejścia między stanami energetycznymi danego defektu.

W przypadku półprzewodników fotoluminescencja jest najczęściej wykorzystywana do badania przejść promienistych, w szczególności z udziałem ekscytonów, przejść pasmo-stan domieszkowy/defektowy, rekombinacji par donor-akceptor, przejść wewnątrzcentrowych [346,347]. Przejścia te zostały schematycznie przedstawione na Rys. 3.5. Analiza luminescencji pochodzącej w wyniku konkretnych przejść umożliwia wyznaczenie energii przerwy wzbronionej, badanie efektów ekscytonowych, w tym ich energię wiązania. W przypadku azotku boru sytuacja jest jednak bardziej złożona ze względu na dużą wartość przerwy energetycznej (~ 6 eV) oraz jej skośny charakter [66]. W konsekwencji bezpośrednie przejścia międzypasmowe są mało prawdopodobne, a badanie efektów ekscytonowych stanowi wyzwanie eksperymentalne. Jednocześnie szeroka przerwa energetyczna sprzyja powstawaniu stanów zlokalizowanych w jej wnętrzu, które są związane z obecnością defektów strukturalnych lub obcych atomów w sieci krystalicznej. Zatem przejścia elektronowe oraz rekombinacje promieniste prowadzące do emisji fotonu mogą zachodzić z udziałem również tych stanów.

W związku z tym w niniejszych badaniach fotoluminescencja stanowiła przede wszystkim narzędzie do analizy przejść elektronowych z udziałem stanów defektowych, zarówno pomiędzy stanami defektowymi, jak i pomiędzy pasmami walencyjnym i przewodnictwa a stanami zlokalizowanymi w przerwie energetycznej podobnie jak we wcześniejszych pracach naszej grupy [192,348].

Energia promieniowania wzbudzającego odgrywa kluczową rolę w określeniu, które przejścia elektronowe mogą zostać zaobserwowane, ponieważ determinuje ona zakres dostępnych stanów, do których mogą zostać wzbudzone nośniki ładunku. W konsekwencji zmiana energii wzbudzenia umożliwia selektywne pobudzanie różnych centrów emisyjnych. Dzięki temu spektroskopia fotoluminescencyjna stanowi czułe narzędzie do badania obecności oraz właściwości stanów defektowych w azotku boru, które odgrywają istotną rolę w kształtowaniu jego właściwości optycznych.

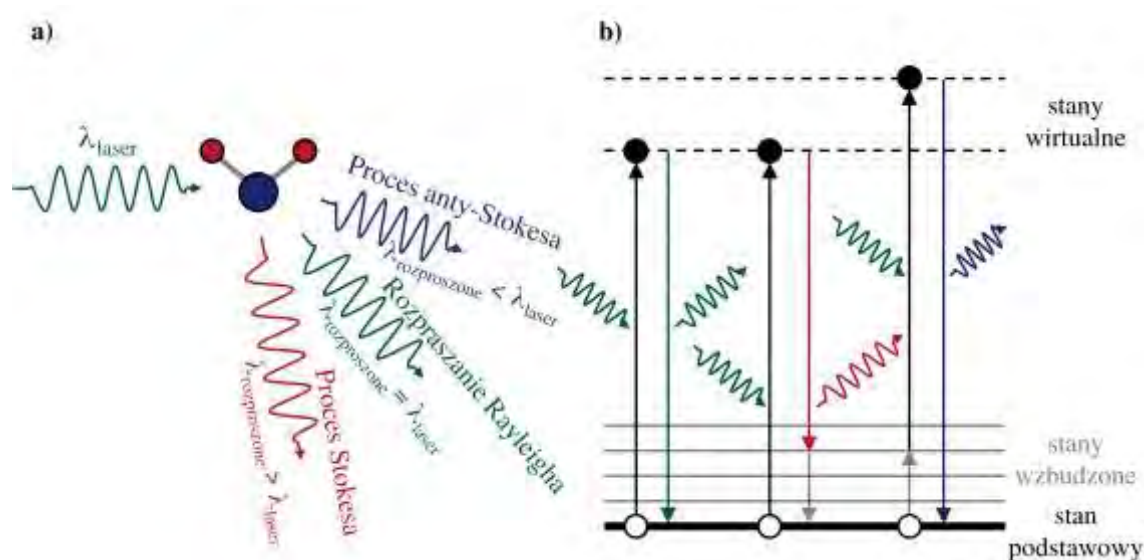
Podczas badań do niniejszej pracy wykorzystaliśmy cztery różne układy do pomiarów fotoluminescencji. Pierwszy z nich składał się z przestrajalnego lasera tytanowo szafirowego (Ti:Szafir) z blokadą modów fali ciągłej (ang. continuous wave mode-locked). Do pobudzania próbek wykorzystywaliśmy czwartą harmoniczną wiązki podstawowej, tj. falę o długości około 196 nm (6,32 eV). Wiązka laserowa była skupiana na próbce przy użyciu soczewki, dając zogniskowaną plamkę o średnicy około 50 μm . Próbkę znajdowały się w kriostacie umożliwiającym schłodzenie do 8 K. Powstałe światło fotoluminescencji przez układ zwierciadeł sferycznych było skupiane na szczeliny monochromatora Czerny-Turner o ogniskowej $f = 300$ mm i siatce dyfrakcyjnej 1800 rys/mm. Na końcu było ono rejestrowane przez kamerę CCD Andor Newton 920. Drugi z układów również wykorzystywał laser Ti:Szafir z kryształami beta-boranem baru (BBO, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) umożliwiającymi generację trzeciej i czwartej harmonicznego wiązki pierwotnej, które zostały wykorzystane w badaniach. Wiązka laserowa była skupiana na próbkach przy użyciu obiektywu zwierciadlanego Schwarzschilda ($\times 15$), dając zogniskowaną plamkę laserową o średnicy około 5 μm . Emitowane światło było rejestrowane przy użyciu spektrometru Acton 300 wyposażonego w siatkę dyfrakcyjną

1800 rys/mm i kamerę CCD firmy Hamamatsu. Co więcej, układ pomiarowy wyposażony jest również w kamerę smugową firmy Hamamatsu o rozdzielczości 2,5 ps, co pozwala na pomiary czasowo rozdzielonej fotoluminescencji (TRPL, ang. Time-resolved Photoluminescence). Zarówno pomiary μ -PL jak i TRPL były prowadzone zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 4 K przy użyciu kriostatu przepływowego firmy Conti. Ostatnie dwa układy pomiarowe wykorzystane do niniejszych badań są komercyjnymi układami Renishaw inVia. Są to bardzo podobne układy wyposażone w laserowe źródła światła o długości fali 532 nm, 633 nm, 785 nm i mocy rzędu kilku miliwatów. W układach używaliśmy obiektywów soczewkowych o powiększeniu $\times 50$ oraz $\times 100$, które umożliwiały otrzymanie plamki o średnicy odpowiednio 1,5 μm oraz 0,5 μm .

3.3.2. Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia ramanowska jest techniką spektroskopową opartą na analizie rozpraszania światła przez materię, w którym część promieniowania oddziałującego z próbką ulega zmianie energii w wyniku sprzężenia z drganiami sieci krystalicznej. Gdy monochromatyczna wiązka światła, najczęściej laserowego, pada na materiał, dominującym procesem jest rozpraszanie sprężyste, zwane rozpraszaniem Rayleigha. W tego rodzaju rozpraszania energia (a tym samym długość fali) fotonów pozostaje niezmienną zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3.6a). Znacznie rzadziej zachodzi rozpraszanie niesprężyste, określane jako rozpraszanie ramanowskie, w którym energia fotonu ulega niewielkiej zmianie. W zależności od kierunku transferu energii pomiędzy fotonem a drgającym układem atomów wyróżnia się procesy Stokesa, w których foton traci część energii na wzbudzenie drgań sieci krystalicznej, oraz procesy anty-Stokesa, w których foton zyskuje energię poprzez oddziaływanie z już istniejącymi wzbudzeniami drgań. Mechanizm rozpraszania ramanowskiego przedstawiony na Rys. 3.6 polega na wzbudzeniu układu do krótkotrwałego stanu wirtualnego w wyniku oddziaływania pola elektromagnetycznego z chmurą elektronową atomów. Stan ten nie jest rzeczywistym stanem własnym układu, lecz przejściową deformacją rozkładu elektronowego pod wpływem pola elektrycznego fali świetlnej. Następnie układ powraca

do innego stanu drgań, emitując foton o nieco zmienionej energii. Różnica energii pomiędzy fotonem padającym a rozproszonym odpowiada energii kwantu drgań sieci krystalicznej, czyli fononu. W konsekwencji widmo ramanowskie przedstawia bezpośrednio energie charakterystycznych modów drgań danego kryształu, stanowiąc jego swoisty „odcisk palca”.



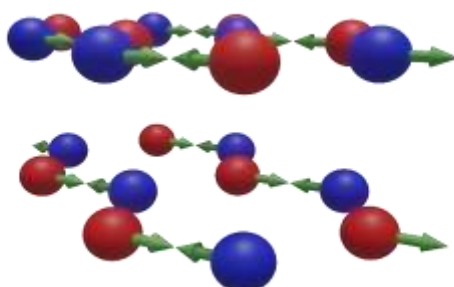
Rys. 3.6 Schematyczne przedstawienie mechanizmu rozpraszania ramanowskiego na przykładowym układzie atomów. a) Model rozpraszania sprężystego i niesprężystego. b) Schemat transferu energii między poszczególnymi stanami energetycznymi. Linia przerywana oznacza stan wirtualny, natomiast linie ciągłe kolejne stany fononowe.

Nie wszystkie możliwe drgania sieci krystalicznej są jednak aktywne ramanowsko. Warunkiem obserwacji danego modu drgań jest zmiana polaryzowalności układu podczas drgania, co formalnie odpowiada niezerowej wartości odpowiedniego elementu tensora polaryzowalności. Reguły wyboru wynikające z symetrii kryształu określają zatem, które mody mogą być obserwowane w eksperymencie. Dzięki temu spektroskopia ramanowska umożliwia identyfikację struktury krystalicznej materiału, określenie jego fazy oraz ocenę jakości krystalicznej.

Położenie energetyczne oraz kształt linii ramanowskich dostarczają dodatkowych informacji o stanie materiału. Zmiana położenia pików ramanowskich może świadczyć o obecności naprężeń mechanicznych, które modyfikują stałe sprężyste i w konsekwencji energie fononów. Natomiast poszerzenie linii ramanowskiej jest związane ze skróceniem

czasu życia fononów i może wynikać z obecności defektów strukturalnych, nieuporządkowania krystalicznego prowadzące również do niejednorodności naprężeń. W rezultacie spektroskopia ramanowska stanowi czułą i nieinwazyjną metodę badania jakości strukturalnej, naprężeń oraz jednorodności materiałów krystalicznych.

W przypadku warstwowego azotku boru charakterystyczną cechą widma ramanowskiego jest obecność dominującego pików odpowiadających modowi drgań E_{2g} o energii około 1366 cm^{-1} [349–351]. Mod ten odpowiada drganiom atomów boru i azotu w płaszczyźnie warstw, w których sąsiednie atomy poruszają się w przeciwnych kierunkach, a kolejne warstwy również drgają względem siebie w przeciwfazie zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3.7. Taki charakter drgań prowadzi do wyraźnej modulacji polaryzowalności układu, spełniając warunki aktywności ramanowskiej. Analiza położenia oraz szerokości tego pików stanowi podstawowe narzędzie oceny jakości krystalicznej oraz stanu naprężeń w warstwach azotku boru.



Rys. 3.7 Schematyczne przedstawienie drgania własnego w azotku boru o symetrii E_{2g} .

Eksperymentalna realizacja pomiaru ramanowskiego jest zbliżona do pomiaru fotoluminescencji i polega na wzbudzeniu próbki wiązką laserową oraz analizie widma emitowanego promieniowania. Kluczową różnicą jest konieczność detekcji sygnału bardzo blisko długości fali lasera wzbudzającego, ponieważ przesunięcia ramanowskie odpowiadają stosunkowo niewielkim zmianom energii. Wymaga to zastosowania wysokiej jakości filtrów optycznych, które skutecznie tłumią promieniowanie lasera, jednocześnie umożliwiając transmisję światła o nieznacznie zmienionej długości fali. Ponieważ natężenie rozpraszania ramanowskiego jest zazwyczaj znacznie mniejsze niż

natężenie sygnału fotoluminescencyjnego, obecność silnej luminescencji może utrudniać obserwację linii ramanowskich, co wymusza zastosowanie odpowiednich strategii na jej wygaszenie, np. poprzez wygrzewanie [192,350]. Pomimo tego ograniczenia spektroskopia ramanowska pozostaje jedną z najważniejszych, nieinwazyjnych metod charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych i dwuwymiarowych, umożliwiając bezpośredni wgląd w ich właściwości strukturalne i mechaniczne.

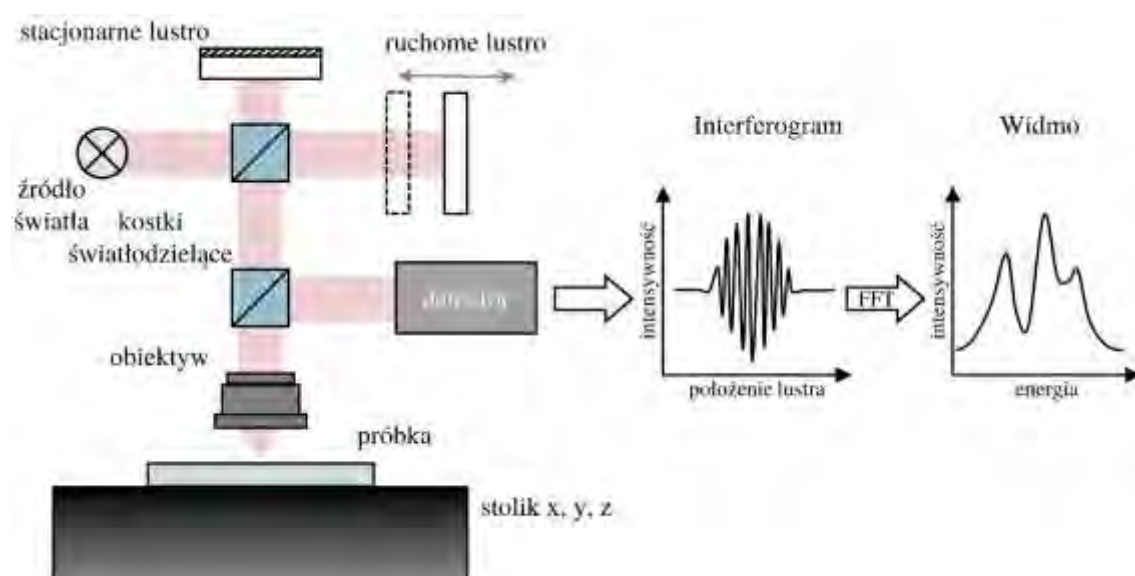
Pomiary ramanowskie wykonywaliśmy na układach Renishaw inVia omówionych w podrozdziale 3.3.1. Część pomiarów zrealizowaliśmy również na układzie Horiba Jobin Yvon T64000 wyposażonym w laser o długości fali 532 nm skupiany przy użyciu obiektywu $\times 100$, siatkę dyfrakcyjną 600 rys/mm i krzemową kamerę CCD, dające rozdzielczość spektralną na poziomie $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Wszystkie pomiary spektroskopii ramanowskiej zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

3.3.3. *Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR)*

Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR, ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) jest techniką optyczną umożliwiającą badanie modów vibracyjnych materiału poprzez ich bezpośrednie wzbudzanie przy użyciu promieniowania z zakresu podczerwieni. W przeciwieństwie do spektroskopii ramanowskiej, gdzie drgania sieci krystalicznej są obserwowane pośrednio poprzez analizę niesprężystego rozpraszania światła, we FTIR dochodzi do bezpośredniej absorpcji promieniowania o energii odpowiadającej energiom fononów. W rezultacie widmo FTIR odzwierciedla energię modów drgań aktywnych w podczerwieni, czyli takich, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego układu [352].

Schemat prostego układu FTIR jest przedstawiony na Rys. 3.8. W typowym eksperymencie próbka jest oświetlana szerokopasmowym promieniowaniem podczerwonym (światło „białe”), zawierającym jednocześnie wiele długości fal. Wiązka ta przechodzi przez interferometr Michelsona, w którym jedno z luster jest ruchome, a jego położenie jest monitorowane z dużą precyzją przy użyciu lasera referencyjnego. Zmiana położenia lustra powoduje powstawanie interferogramu, czyli sygnału będącego

funkcją różnicy dróg optycznych w interferometrze. Po oddziaływaniu z próbką i rejestracji interferogramu wykonywana jest transformata Fouriera, która pozwala uzyskać widmo intensywności w funkcji energii. Istotną zaletą tej metody jest fakt, że całe widmo rejestrowane jest jednocześnie, a jego rozdzielczość zależy od maksymalnego wychylenia ruchomego lustra interferometru.

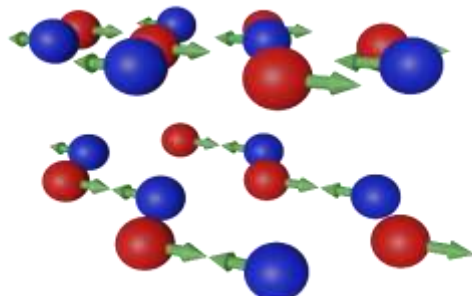


Rys. 3.8 Schemat układu do fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni obrazujący, w jaki sposób powstaje widmo.

Podobnie jak spektroskopia ramanowska, FTIR dostarcza informacji o energiach fononów poprzez położenia i szerokości pików. Pozwala to na analizę naprężeń oraz jakości strukturalnej badanego materiału. Należy jednak podkreślić, że obie techniki podlegają odmiennym regułom wyboru i są względem siebie komplementarne. W spektroskopii ramanowskiej aktywne są mody, dla których zmienia się polaryzowalność układu, natomiast we FTIR obserwowane są mody, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego.

W przypadku heksagonalnego azotku boru głównym modem obserwowanym w widmie FTIR jest mod o symetrii E_{1u} , występujący około 1366 cm^{-1} [349,353,354]. Odpowiada on drganiom atomów boru i azotu w płaszczyźnie warstw, przy czym kolejne warstwy krystaliczne drgają w fazie względem siebie zgodnie ze schematem na Rys. 3.9. Stanowi to istotną różnicę w porównaniu z modem E_{2g} aktywnym ramanowsko, w którym

warstwy drgają w przeciwfazie. Należy pamiętać, że mimo podobnej energii są to dwa odmienne mody, które mają odmienny charakter fizyczny oraz podlegają różnym regułom wyboru.

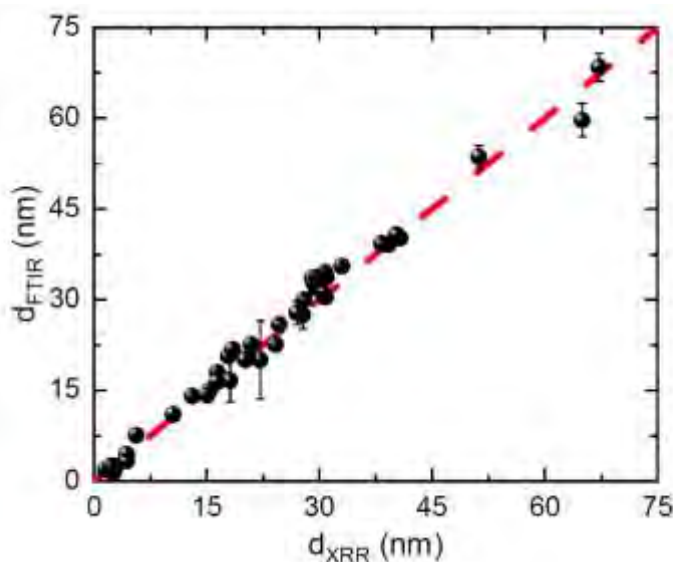


Rys. 3.9 Schematyczne przedstawienie drgania własnego w azotku boru o symetrii E_{1u} .

Istotną zaletą spektroskopii FTIR jest brak omawianych wcześniej wyzwań związanych z luminescencją, która może utrudniać interpretację widm ramanowskich. Ograniczeniem tej techniki jest natomiast relatywnie duża średnica plamki pomiarowej wynikająca z zastosowania szerokopasmowego źródła promieniowania, co prowadzi do mniejszej rozdzielczości przestrzennej w porównaniu z technikami wykorzystującymi wzbudzenie laserowe. Z tego względu spektroskopia FTIR jest szczególnie użyteczna do analizy średnich własności wibracyjnych materiałów oraz stanowi cenne uzupełnienie spektroskopii ramanowskiej.

W prowadzonych przez nas badaniach wykorzystywaliśmy komercyjny układ Thermo Scientific Nicolet Continuum Infrared Microscope umożliwiający pomiary w skali mikroskopowej w konfiguracji odbiciowej. Używaliśmy zwierciadlanego obiektywu Schwarzschilda (typu Cassegrain) z korekcją na nieskończoność i powiększeniu $\times 32$ (apertura numeryczna $NA = 0,65$). Wielkość zastosowanej plamki wiązki światła wynosiła $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. Wszystkie pomiary wykonaliśmy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Aby zredukować wpływ obecności absorbujących światło podczerwone gazów atmosferycznych, regularnie aktualizowaliśmy ich widmo poprzez pomiar odbicia od złota. Światło było rejestrowane przez chłodzony ciekłym azotem detektor z tellurku rtęciowo-kadmowego (MCT, ang. mercury cadmium telluride).

Otrzymane widma poddawaliśmy mało popularnej analizie. Opiera się ona na założeniu, że ośrodek składa się z wzbudzanych przez promieniowanie elektromagnetyczne tłumionych oscylatorów harmoniczych. Na tej podstawie możliwe jest zdefiniowanie zespolonej funkcji dielektrycznej ośrodka ε , która uwzględnia obserwowane w widmie mody drgań sieci krystalicznej. Z prostej zależności dla zespolonego współczynnika załamania $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ otrzymujemy współczynnik załamania światła badanego ośrodka, dzięki któremu znajdujemy współczynnik odbicia. Ten ostatni jest z kolei wielkością otrzymywaną w eksperymencie. Zatem definiując w odpowiedni sposób funkcję dielektryczną i stosując odpowiednie przekształcenia, można zasymulować całe widmo wraz ze wszystkimi obecnymi w nim pikami tak, jak to pokazaliśmy w naszej pracy [353]. Istotną zaletą względem często spotykanego dopasowania krzywej Lorentza jest otrzymywanie w wyniku symulowania widma parametrów fizycznych opisujących materiał, tj. energię drgań własnych oscylatora (energia fononu związana z położeniem pików) oraz jego współczynnik tłumienia (związany z poszerzeniem pików na skutek niedoskonałości materiału).



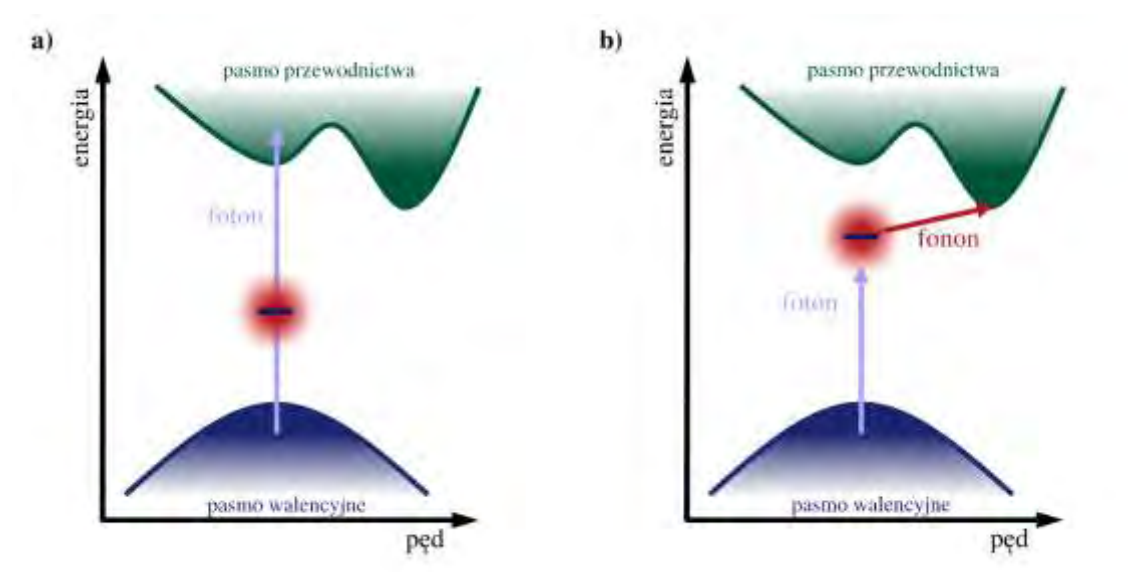
Rys. 3.10 Porównanie wartości grubości warstwy azotku boru d otrzymanych w wyniku analizy danych pochodzących z reflektometrii rentgenowskiej (XRR) oraz fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Czerwona przerywana linia opisująca jest zależnością $d_{FTIR} = d_{XRR}$. Obrazek pochodzi z [353].

Dużą zaletą prowadzonych przez nas badań jest to, że dotyczą one niezmiennego układu cienkiej warstwy azotku boru na podłożu szafirowym. Oznacza to możliwość

ciągłego używania tego samego modelu bez konieczności wprowadzania istotnych korekt. Jednocześnie dzięki symulowaniu całego widma możemy otrzymać nie tylko informacje o drganiach sieci krystalicznej komplementarne do wyników spektroskopii ramanowskiej. Istotną zaletą naszej analizy danych jest otrzymanie informacji na temat grubości warstwy azotku boru. Jak można zauważyć na Rys. 3.10, otrzymane z pomiarów FTIR wartości są zgodne z tymi dla reflektometrii rentgenowskiej.

3.3.4. Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS

Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS (ang. Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy) jest techniką optyczną umożliwiającą badanie przejść elektronowych w materiale poprzez analizę absorbowanego światła z zakresu od ultrafioletu do widzialnego. W trakcie pomiaru próbka jest oświetlana światłem o określonej długości fali, a następnie rejestrowane jest natężenie światła transmitowanego. Długość fali padającego promieniowania jest wybierana przy użyciu monochromatora, który pozwala na selekcję wąskiego zakresu energii z szerokopasmowego źródła światła. Jeśli dla danej energii obserwowany jest spadek intensywności światła przechodzącego przez próbkę, oznacza to, że promieniowanie zostało zaabsorbowane w wyniku wzbudzenia elektronowego w materiale.



Rys. 3.11 Schemat ilustrujący a) proste, b) skośne przejścia elektronowe między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa.

Absorpcja promieniowania UV-VIS w półprzewodnikach jest związana przede wszystkim z przejściami elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, które zostały schematycznie przedstawione na Rys. 3.11. Energia zaabsorbowanego fotonu jest przekazywana elektronowi, co prowadzi do jego wzbudzenia do wyższego stanu energetycznego. Proces ten podlega zasadzie zachowania energii i pędu. W przypadku przejść prostych (ang. direct transitions) zmiana energii elektronu zachodzi bez zmiany jego pędu, ponieważ pęd fotonu jest zanedbywalnie mały w porównaniu z pędem elektronu w sieci krystalicznej. Natomiast przejścia skośne (ang. indirect transitions) wymagają dodatkowego udziału fononu, który zapewnia zachowanie pędu. Są to zatem procesy trójcząstkowe, obejmujące elektron, foton i fonon, a ich prawdopodobieństwo jest o kilka rzędów wielkości mniejsze niż w przypadku przejść prostych. W rezultacie absorpcja optyczna jest zdominowana przez przejścia proste, natomiast przejścia skośne są w praktyce bardzo trudne do zaobserwowania w widmie absorpcji [355,356].

W przypadku azotku boru, który charakteryzuje się skośną przerwą energetyczną o wartości około 5,955 eV [66], absorpcja optyczna jest zdeterminowana przez przejścia proste, odpowiadające większej energii wynoszącej około 6,125 eV [357,358]. Oznacza to, że w widmie absorpcyjnym obserwowany jest pik absorpcji związany z przerwą prostą, a nie skośną. Spektroskopia UV-VIS stanowi zatem istotne narzędzie do wyznaczania energii przejść elektronowych w materiale oraz do badania jego struktury pasmowej. Ponadto technika ta, podobnie jak inne metody optyczne opisane wcześniej, ma charakter nieinwazyjny i pozwala na charakteryzację materiału bez wprowadzania zmian w jego strukturze.

Pomiary absorpcji UV-VIS wykonaliśmy przy użyciu spektrofotometru dwuwiązkowego Varian Cary UV-vis-NIR. Biorąc pod uwagę dużą szerokość przerwy energetycznej azotku boru ograniczyliśmy się jedynie do zakresu UV, tj. 185 nm – 350 nm. Jednocześnie zakres ten wynika z wydajności lampy deuterowej (źródła światła) i fotopowielacza (detektora). Chcieliśmy bowiem wykonać pomiary bez konieczności

przełączania między różnymi źródłami i detektorami. W wykorzystanym urządzeniu przełączenie to zachodzi około 350 nm. Jednocześnie wydajność tych elementów istotnie spada poniżej 200 nm. W związku z tym widmo poniżej 185 nm jest zdominowane przez szum aparaturowy. Ze względu na silną absorpcję tlenu w zakresie głębokiego ultrafioletu, urządzenie było stale przedmuchiwane azotem. Dzięki temu intensywność mierzonego światła przechodzącego przez próbkę mogła zostać odniesiona bezpośrednio do intensywności wiązki referencyjnej przechodzącej przez dokładnie taki sam zestaw elementów optycznych. Układ został również przystosowany do pomiarów w zakresie temperatur 4 K – 300 K poprzez zastosowanie chłodziarki helowej obiegu zamkniętego firmy Cryomech zintegrowanej z kriostatem OptistatAC-V firmy Oxford Instruments z kontrolerem ITC502.

3.4. Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa stanowi grupę technik obrazowania, w których do uzyskania informacji o strukturze materiału wykorzystywana jest wiązka elektronów zamiast światła z zakresu widzialnego. Jednym z podstawowych ograniczeń klasycznej mikroskopii optycznej jest limit dyfrakcyjny, który wynika z falowej natury światła i określa minimalny rozmiar obiektów możliwych do rozróżnienia. Ponieważ długość fali światła widzialnego wynosi około 400 nm – 700 nm, rozdzielczość mikroskopów optycznych jest ograniczona do wartości rzędu kilkuset nanometrów. Obrazowanie struktur w skali nanometrycznej, a tym bardziej atomowej, wymaga zastosowania fal o znacznie krótszej długości.

Zgodnie z dualizmem korpuskularno-falowym elektrony mogą być traktowane jako fale materii o długości opisanej relacją de Broglie'a, zależnej od ich pędu ($\lambda = h/p$). Rozpędzenie elektronów przy użyciu wysokiego napięcia, typowo z zakresu od kilkunastu do kilkuset kilowoltów, prowadzi do uzyskania długości fali rzędu pojedynczych pikometrów. Jest to kilku rzędów wielkości mniej niż długość fali światła widzialnego. Umożliwia to obrazowanie struktury materiałów z rozdzielczością

nanometryczną, a w przypadku transmisyjnej mikroskopii elektronowej nawet z rozdzielczością atomową.

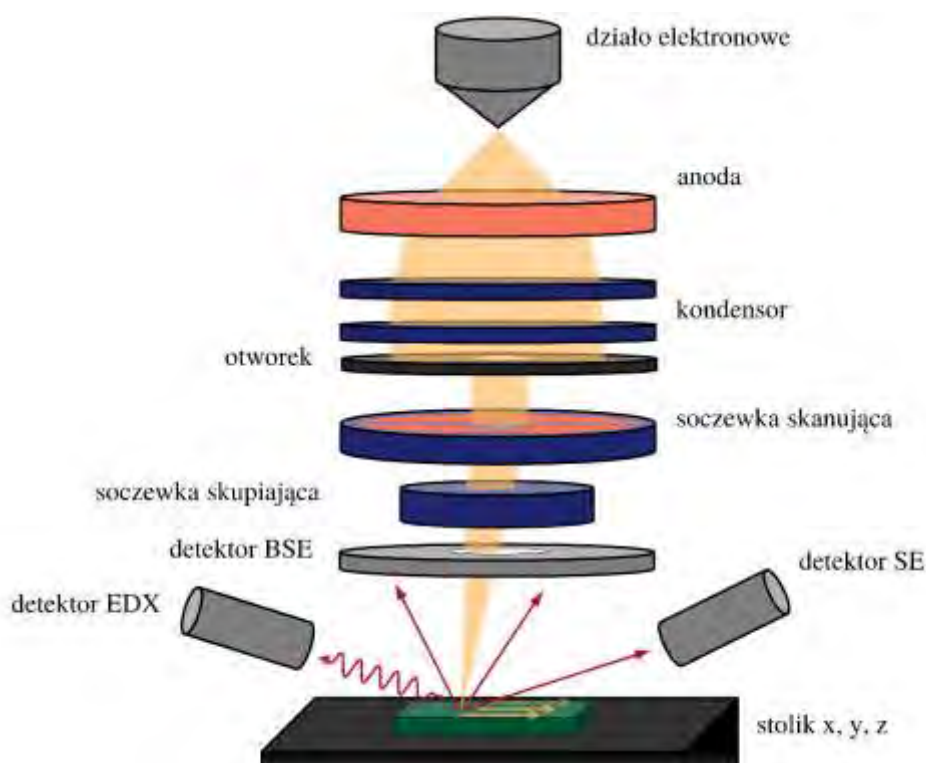
Podstawą działania mikroskopii elektronowej jest oddziaływanie wiązki elektronów z materiałem, które może prowadzić do rozpraszania sprężystego i niesprężystego, emisji elektronów wtórnych, promieniowania rentgenowskiego lub strat energii elektronów przechodzących przez próbkę. Analiza tych sygnałów pozwala uzyskać informacje nie tylko o topografii powierzchni, lecz również o strukturze wewnętrznej, składzie chemicznym oraz właściwościach elektronowych materiału. W zależności od sposobu detekcji oraz geometrii eksperymentu możliwe jest uzyskanie różnych komplementarnych informacji, co stanowi podstawę wielu wyspecjalizowanych technik mikroskopii elektronowej.

Należy jednak podkreślić, że wysokie energie elektronów wykorzystywanych w tych metodach mogą prowadzić do modyfikacji badanej struktury, takich jak powstawanie defektów, przemieszczenia atomów lub lokalne uszkodzenia materiału. W związku z tym mikroskopia elektronowa, w przeciwieństwie do opisanych wcześniej technik eksperymentalnych, nie jest metodą całkowicie nieinwazyjną. Jednocześnie, interpretacja wyników wymaga uwzględnienia potencjalnego wpływu wiązki elektronowej na badaną próbkę. Pomimo tego ograniczenia techniki mikroskopii elektronowej stanowią jedno z najważniejszych narzędzi do bezpośredniej obserwacji struktury materiałów w skali nanometrycznej i atomowej, a także do analizy ich składu i właściwości fizycznych [359,360].

3.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy) jest techniką obrazowania powierzchni materiału, w której wąska, zogniskowana wiązka elektronów skanuje punkt po punkcie badany obszar próbki. Schemat układu SEM przedstawia Rys. 3.12. W wyniku oddziaływania elektronów pierwotnych z materiałem generowane są różne sygnały, z których najczęściej wykorzystywane są elektrony wtórne (SE, ang. secondary electrons) oraz elektrony wstecznie rozproszone (BSE, ang. back-

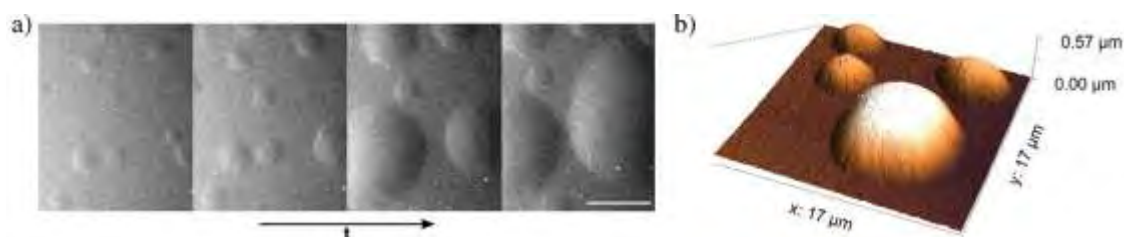
scattered electrons). Ich detekcja pozwala na utworzenie obrazu o wysokiej rozdzielczości przestrzennej, odzwierciedlającego lokalne właściwości powierzchni próbki. Należy przy tym podkreślić, że w przeciwieństwie do mikroskopii sił atomowych obraz SEM nie stanowi bezpośredniej mapy topografii, lecz jest wynikiem złożonych procesów oddziaływania wiązki elektronowej z materiałem, zależnych m.in. od lokalnej geometrii powierzchni, składu chemicznego oraz właściwości elektronowych.



Rys. 3.12 Schemat układu do skaningowej mikroskopii elektronowej. Elektrony z działu elektronowego są przyspieszane przez anodę. Następnie w wyniku przejścia przez kondensor formowana jest wiązka równoległa, która jest ograniczana przez otworek (ang. pinhole). W dalszej kolejności jest ona odchylana przez soczewkę skanującą składającą się z cewek, skąd przechodzi przez soczewkę skupiającą wiązkę na próbkę. W wyniku oddziaływania z próbką powstają między innymi elektrony wtórne (SE, ang. secondary electrons), elektrony wstecznie rozproszone (BSE, ang. back-scattered electrons) oraz promieniowanie rentgenowskie, które są rejestrowane przez odpowiednie detektory otaczające próbkę.

Ze względu na geometrię eksperymentu SEM jest szczególnie dobrze przystosowany do obrazowania powierzchni próbki obserwowanej od strony padania wiązki elektronowej. W przypadku badanych warstw azotku boru na podłożu szafirowym istotnym ograniczeniem jest fakt, że zarówno warstwa, jak i podłoże są materiałami izolującymi. Prowadzi to do gromadzenia się ładunku elektrycznego w obszarze oddziaływania wiązki elektronowej, co może skutkować lokalnym zakrzywianiem toru

elektronów (przesuwanie obrazu) oraz zmianą kontrastu obrazu w czasie. Ponadto, oddziaływanie wiązki elektronowej z materiałem może prowadzić do modyfikacji struktury warstwy, w szczególności do powstawania charakterystycznych bąbli na powierzchni azotku boru (Rys. 3.13), co związane jest z generacją wodoru na interfejsie azotek boru-szafir w wyniku procesów radiolizy resztkowej wody obecnej w strukturze [361].



Rys. 3.13 Bąble tworzące się na powierzchni azotku boru na skutek obrazowania próbki przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. a) Zmiana rozmiarów bąbli z czasem obrazowania. Pasek skali odpowiada 5 μm . b) Trójwymiarowy obraz mikroskopii sił atomowych skupiska bąbli. Obrazki pochodzą z [361].

W wielu przypadkach skaningowa mikroskopia elektronowa jest zintegrowana z układem zogniskowanej wiązki jonów (FIB, ang. Focused Ion Beam), który wykorzystuje wiązkę jonów, najczęściej galu, do lokalnej modyfikacji materiału. Wiązka jonowa umożliwia precyzyjne usuwanie materiału poprzez proces rozpylania, co pozwala na wycinanie struktur o zadanej geometrii. W prowadzonych badaniach FIB służył głównie do otrzymywania cienkich lametek wykorzystywanych w pomiarach transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Ze względu na izolujący charakter badanych struktur, przed procesem preparatyki z wykorzystaniem FIB konieczne jest napylenie na powierzchnię próbki cienkiej przewodzącej warstwy węgla. Umożliwia ona odprowadzenie nadmiarowego ładunku elektrycznego, co stabilizuje warunki oddziaływania wiązki z materiałem. W przypadku warstw przeniesionych na podłoża przewodzące konieczność ta może być ograniczona, ponieważ ładunek elektryczny może być efektywnie odprowadzany przez podłoże.

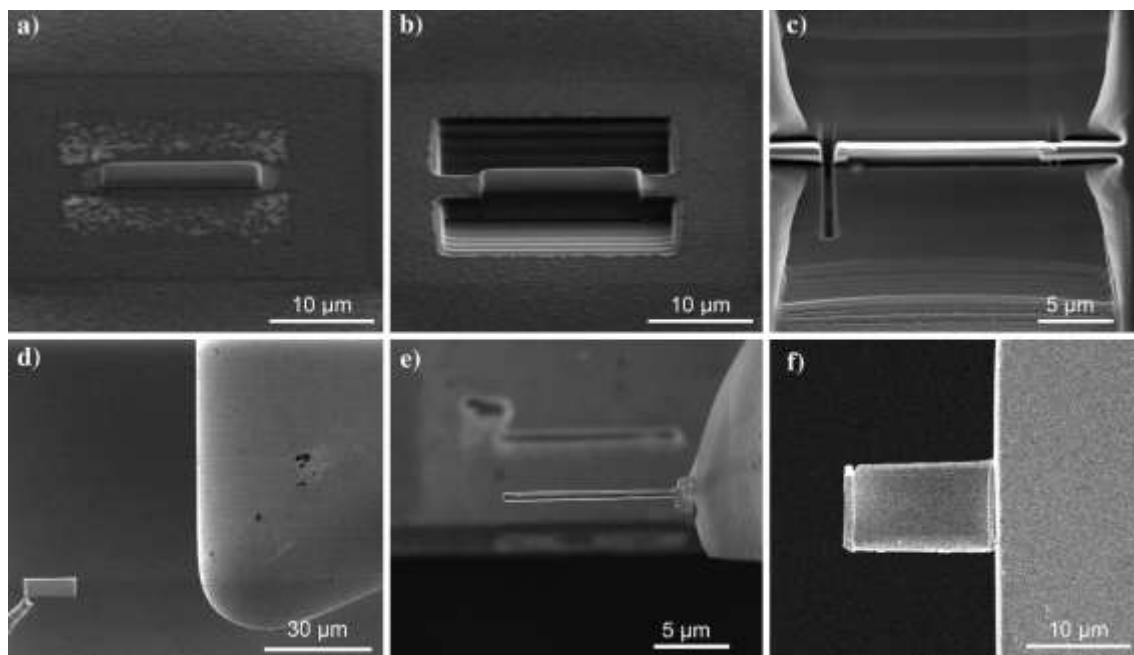
W ramach badań do niniejszej pracy wykorzystaliśmy układ FEI Helios NanoLab 600, który umożliwił nam zarówno obrazowanie SEM jak i przygotowanie lametek przy użyciu FIB. Do obrazowania SEM typowo używaliśmy prądu elektronów o wartości

86 pA oraz napięcia przyspieszającego 5 kV. W celu napylenia przewodzącej warstwy węgla na powierzchnię azotku boru koniecznej do wykonania lamelki, użyliśmy urządzenia do precyzyjnego trawienia i napylenia metali (PECS, ang. Precision Etching Coating System) model 682 od firmy Gatan.

3.4.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, ang. Transmission Electron Microscopy) jest techniką umożliwiającą bezpośrednią obserwację struktury wewnętrznej materiału poprzez analizę elektronów przechodzących przez cienki preparat. W przeciwieństwie do skaningowej mikroskopii elektronowej, w której obraz tworzony jest na podstawie sygnałów emitowanych z powierzchni, w TEM wykorzystywana jest wiązka elektronów transmitowanych przez próbkę, co pozwala na uzyskanie informacji o strukturze w całej objętości badanego obszaru. Aby możliwe było przejście elektronów przez materiał, konieczne jest przygotowanie preparatu o grubości typowo nieprzekraczającej kilkadziesiąt nanometrów. Wynika to z silnego oddziaływania elektronów z materiałem. W grubszych próbkach elektrony ulegają wielokrotnemu rozpraszaniu sprężystemu i niesprężystemu, co prowadzi do utraty spójności wiązki oraz zaniku informacji strukturalnej. Odpowiednio cienki preparat zapewnia, że istotna część elektronów przechodzi przez próbkę, zachowując informację o jej strukturze krystalicznej. Najważniejsze etapy tworzenia lamelki do obrazowania przekrojów próbki z wykorzystaniem TEM zostały przedstawione Rys. 3.14.

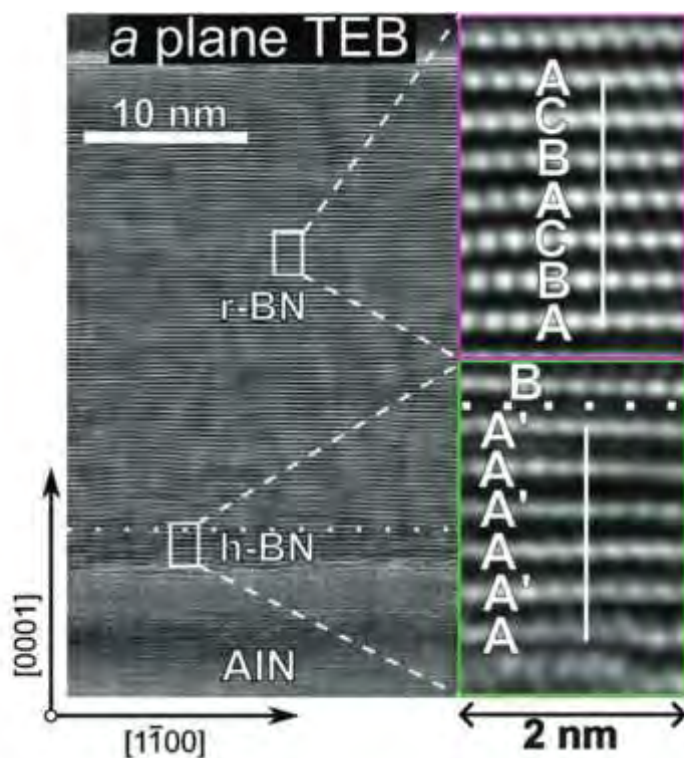
W klasycznym trybie TEM obraz powstaje w wyniku interferencji fal elektronowych transmitowanych przez różne obszary próbki. Kontrast może wynikać zarówno z różnic grubości materiału, jak i z jego struktury krystalicznej oraz orientacji względem wiązki elektronowej. Szczególnie istotną rolę odgrywa kontrast dyfrakcyjny, który jest konsekwencją periodycznej struktury kryształu i selektywnego rozpraszania elektronów spełniających warunki dyfrakcji. Analiza tego kontrastu pozwala na identyfikację defektów strukturalnych, takich jak dyslokacje, granice ziaren czy lokalne zaburzenia uporządkowania krystalicznego.



Rys. 3.14 Obrazy SEM przedstawiające najważniejsze etapy tworzenia lamelki do transmisyjnej mikroskopii elektronowej przy użyciu skupionej wiązki jonów. a) Wybranie miejsca na próbce o orientacji równoległej do płaszczyzny kryształu a , tj. $(2\bar{1}\bar{1}0)$, z którego zostanie przygotowana lamelka i pokrycie go platyną. b) Wycięcie w kształt klina zagłębień wokół lamelki. c) Odcięcie lamelki od reszty próbki. d) Przymocowanie przy użyciu platyny precyzyjnego nanomanipulatora OmniProbe do brzegu lamelki i przeniesienie jej na siatkę TEM. e) Przymocowanie lamelki do siatki TEM i późniejsze jej pocienianie (widok z góry). f) Widok z boku na pocienioną lamelkę, tj. przekrój do obrazowania w TEM. Obrazy SEM na przedstawionych panelach zostały wykonane przez Martę Bilską i pochodzą z różnych procesów przygotowywania lamelki. W związku z tym nie należy porównywać wymiarów zaprezentowanych na kolejnych obrazach.

Rozwinięciem tej techniki jest wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM, ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy), która umożliwia bezpośrednie obrazowanie periodycznej struktury krystalicznej z rozdzielczością atomową. W tym przypadku obraz powstaje w wyniku interferencji fal elektronowych propagujących się przez kryształ, co prowadzi do powstawania charakterystycznych prążków odpowiadających płaszczyznom krystalograficznym. Interpretacja takich obrazów wymaga jednak precyzyjnego ustawienia kryształu względem wiązki elektronowej, ponieważ warunki interferencji są silnie zależne od orientacji krystalograficznej. Aby obserwować ułożenie atomów w strukturze azotku boru, należy robić to od strony płaszczyzny a , tj. $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Jak zostało przedstawione na Rys. 3.15, nawet niewielkie odchylenie od odpowiedniej orientacji powoduje osłabienie kontrastu dyfrakcyjnego i utratę możliwości bezpośredniej obserwacji uporządkowania

atomowego. Wynika to z faktu, że obraz HRTEM opiera się na spójnej interferencji fal elektronowych rozpraszanych przez periodyczną strukturę, a jej zaburzenie prowadzi do zaniku obserwowanego kontrastu.



Rys. 3.15 Przykładowy wynik HRTEM otrzymany na warstwie azotku boru. Fioletowa ramka ilustruje obszar dobrze zorientowanych warstw atomowych, co skutkuje powstaniem wyraźnego kontrastu struktury atomowej. Z kolei w zielonej ramce oraz w wielu innych obszarach obrazu na lewym panelu można dostrzec delikatnie zdeorientowane warstwy, co prowadzi do rozmycia struktury atomowej i powstania poziomych pasów. Wynik pochodzi z [329].

Alternatywnym podejściem jest skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM, ang. Scanning Transmission Electron Microscopy), w której wiązka elektronów jest zogniskowana do bardzo małej średnicy i skanuje próbkę punkt po punkcie, podobnie jak w SEM. Jednak w tym przypadku rejestrowane są elektrony transmitowane przez preparat. W zależności od geometrii detektora możliwe jest uzyskanie różnych mechanizmów kontrastu, w tym kontrastu zależnego od liczby atomowej (tzw. kontrast Z), który umożliwia rozróżnianie obszarów o różnym składzie chemicznym. Technika STEM jest szczególnie użyteczna w połączeniu z metodami spektroskopowymi, takimi jak spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego lub spektroskopia

strat energii elektronów, ponieważ pozwala na korelację informacji strukturalnej i chemicznej z wysoką rozdzielczością przestrzenną.

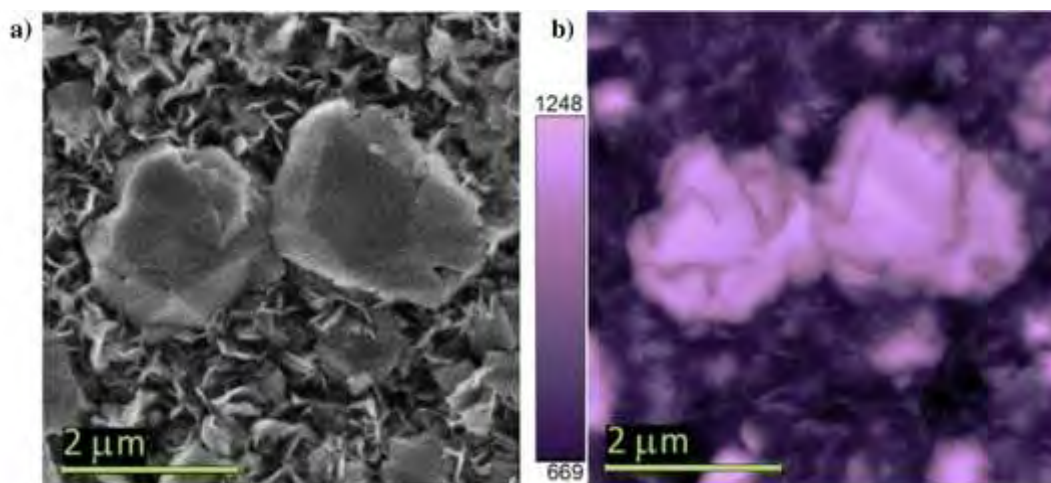
W ramach niniejszej pracy badaliśmy dwa rodzaje preparatów umożliwiające obrazowanie rzutu struktury krystalicznej przez całą grubość warstwy oraz ułożenie atomów w rzucie poprzecznym. Pierwszy z nich przygotowywaliśmy poprzez delaminację warstwy o dużej powierzchni zgodnie z opracowaną przez nas procedurą [362] i następnie transfer na miedzianą siatkę TEM. Z kolei preparaty służące do obrazowania przekrojów wycinaliśmy w formie cienkich plastrów o grubości dziesiątek nanometrów i szerokości kilkunastu mikrometrów przy użyciu układu zogniskowanej wiązki jonów FIB.

Pomiary TEM wybranych próbek wykonywaliśmy na dwóch niezależnych układach. Pierwszy z nich składa się z mikroskopu FEI Talos F200X przyspieszającym elektrony napięciem 200 kV oraz bardzo czułego detektora do spektroskopii dyspersji energii promieniowania X firmy Bruker. Drugim używanym w naszych badaniach mikroskopem był FEI Titan Cubed 80-300 pracujący z napięciem przyspieszającym 300 kV i wyposażony w detektor do spektroskopii strat energii elektronów.

3.4.3. *Katodoluminescencja (CL)*

Katodoluminescencja (CL, ang. cathodoluminescence) jest techniką spektroskopową opartą na rejestracji promieniowania emitowanego przez materiał w wyniku wzbudzenia go wiązką rozpędzonych elektronów. Sama nazwa bezpośrednio odzwierciedla mechanizm zjawiska: „luminescencja” oznacza emisję światła w wyniku wzbudzenia, natomiast człon „katodo-” odnosi się do promieniowania katodowego, czyli wiązki elektronów [363]. W odróżnieniu od fotoluminescencji (PL), gdzie wzbudzenie następuje poprzez absorpcję fotonów, w katodoluminescencji nośniki generowane są przez nieelastyczne oddziaływanie wysokoenergetycznych elektronów z materiałem. W wyniku bombardowania próbki wiązką elektronową dochodzi do wzbudzenia elektronów w materiale oraz generacji par elektron-dziura. Ich rekombinacja, zarówno promienista, jak i związana z defektami czy centrami domieszkowymi, prowadzi do emisji

promieniowania o energiach charakterystycznych dla struktury pasmowej i poziomów defektowych badanego materiału. Analiza widma katodoluminescencji pozwala zatem na uzyskanie informacji o przerwie energetycznej, obecności defektów, naprężeniach czy lokalnych niejednorodnościach składu.



Rys. 3.16 Przykład korelacji wyniku katodoluminescencji z morfologią próbki. a) Morfologia próbki zobrazowana przy użyciu SEM. b) Panchromatyczna mapa katodoluminescencji tego samego obszaru na próbce. Obrazki pochodzą z [348].

Katodoluminescencja jest najczęściej realizowana w skaningowym mikroskopie elektronowym, gdzie wiązka elektronów o średnicy rzędu kilku nanometrów (typowo około 2 nm) umożliwia lokalne wzbudzenie bardzo małych obszarów próbki. W porównaniu z fotoluminescencją przekłada się to na znacznie lepszą rozdzielczość przestrzenną, ograniczoną głównie rozmiarem plamki elektronowej oraz objętością oddziaływania wiązki z materiałem. Dzięki temu katodoluminescencja jest szczególnie użyteczna w badaniach lokalnych właściwości optycznych nanostruktur, cienkich warstw czy pojedynczych defektów. Wyższa rozdzielczość przestrzenna daje również możliwość bezpośredniej korelacji sygnału luminescencyjnego z obrazem topografii uzyskanym w SEM. Przykład takiej korelacji można zobaczyć na Rys. 3.16. Z drugiej strony, zastosowanie wysokoenergetycznej wiązki elektronowej wiąże się z potencjalnymi ograniczeniami, takimi jak uszkodzenia struktury materiału, generacja dodatkowych defektów czy ładowanie się próbek o charakterze izolacyjnym. Efekty te mogą wpływać

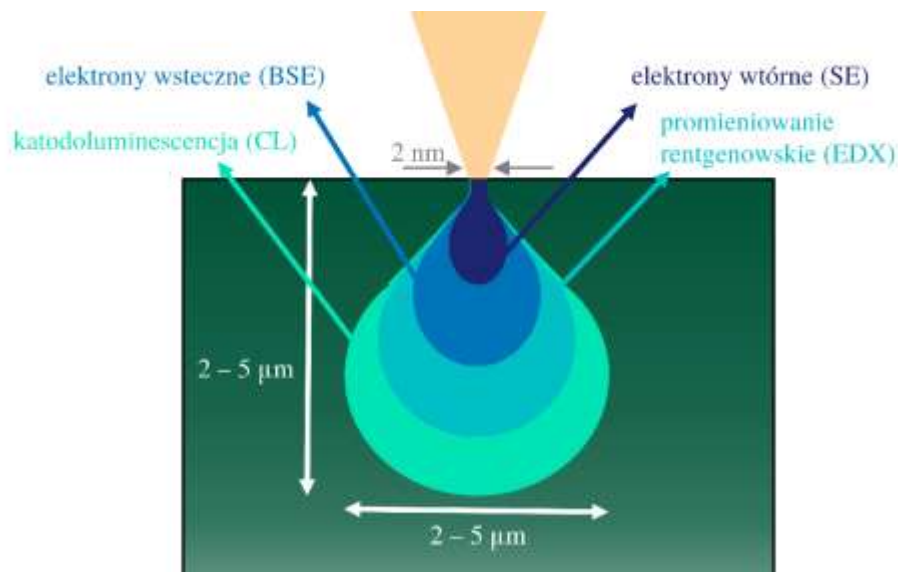
na intensywność i kształt widma, dlatego interpretacja wyników wymaga uwzględnienia warunków pomiarowych.

W prowadzonych przez nas badaniach wykorzystaliśmy skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi SU-70 wyposażony w spektrometr katodoluminescencji Gatan MonoCL3. Aby zminimalizować efekt ładowania się próbek pod wpływem wiązki elektronowej, badane warstwy zostały przeniesione z podłoża szafirowego na domieszkowane na typ p przewodzące podłoże Si/SiO₂. Pomiar katodoluminescencji prowadziliśmy w trybie hiperspektralnym z wykorzystaniem kamery CCD, co umożliwiło rejestrację serii widm wzdłuż zdefiniowanych linii na powierzchni próbki oraz analizę lokalnych zmian energetycznych obserwowanych pasm emisyjnych. Widma rejestrowaliśmy wzdłuż linii o długości 5 μm , z krokiem przestrzennym wynoszącym około 100 nm, przy czasie akwizycji równym 40 s na pojedynczy punkt pomiarowy. Wszystkie pomiary wykonaliśmy przy napięciu przyspieszającym wynoszącym 5 kV oraz prądzie wiązki równym 3 nA. Parametry te dobraliśmy jako kompromis pomiędzy uzyskaną intensywnością sygnału a rozdzielczością przestrzenną. Pomiary przeprowadziliśmy w temperaturze 5 K, z wykorzystaniem siatki dyfrakcyjnej 1200 rys/mm, zoptymalizowanej dla długości fali 300 nm, co zapewniło wysoką rozdzielczość spektralną w zakresie interesujących nas przejść optycznych.

3.4.4. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania X (EDX)

Spektroskopia dyspersji energii promieniowania X (EDX, ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) jest techniką analizy składu chemicznego materiału, opartą na detekcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z próbką. Elektrony pierwotne o wysokiej energii wzbudzają atomy materiału, powodując wybite elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych. Powstałe w ten sposób wolne stany energetyczne w atomie wypełniane są przez elektrony z wyższych poziomów energetycznych. Towarzyszy temu emisja promieniowania rentgenowskiego o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka. Analiza energii rejestrowanych fotonów pozwala na identyfikację składu

pierwiastkowego badanego obszaru, a w określonych warunkach także na oszacowanie udziałów ilościowych poszczególnych składników.

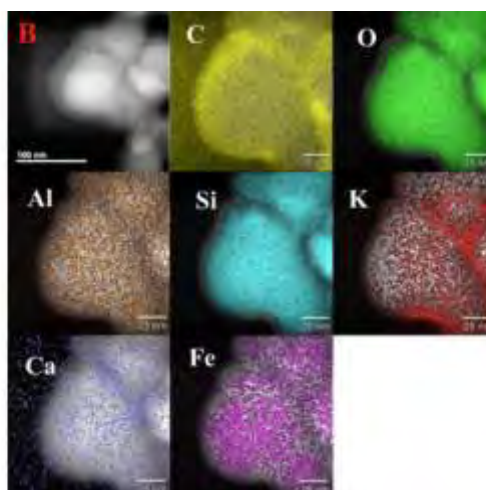


Rys. 3.17 Schematyczne przedstawienie obszaru oddziaływania elektronów z próbką, w wyniku którego powstają elektrony i fotony analizowane w mikroskopii elektronowej.

Ponieważ wzbudzenie materiału odbywa się przy użyciu wiązki elektronowej, technika EDX może być zintegrowana zarówno z mikroskopem skaningowym (SEM), jak i transmisyjnym (TEM). W przypadku SEM objętość wzbudzenia ma charakterystyczny, trójwymiarowy kształt zbliżony do gruszki, którego rozmiar i geometria zależą od napięcia przyspieszającego oraz prądu wiązki elektronowej. Rozkład przestrzenny tego oddziaływania został schematycznie przedstawiony na Rys. 3.17. Dla cienkich warstw epitaksjalnych hodowanych na grubym podłożu oznacza to, że znaczna część generowanego promieniowania rentgenowskiego pochodzi z podłoża, nawet przy próbie optymalizacji parametrów pomiarowych. W konsekwencji analiza składu bardzo cienkich warstw na grubych podłożach może być obciążona istotnym wkładem sygnału pochodzącego spoza interesującej nas części próbki. Dodatkowym ograniczeniem w przypadku badań nad azotkiem boru jest stosunkowo niska czułość większości detektorów EDX na lekkie pierwiastki, takie jak bor, węgiel czy azot. Ze względu na niską energię emitowanych przez nie linii charakterystycznych, detekcja tych pierwiastków jest mniej efektywna i obciążona większą niepewnością niż w przypadku pierwiastków cięższych. Biorąc pod uwagę zarówno dominujący wkład sygnału z

podłoża w geometrii SEM, jak i ograniczoną czułość dla lekkich pierwiastków, technika EDX w SEM może być użyteczna jedynie do potwierdzenia obecności określonych składników. Natomiast jej możliwości w zakresie precyzyjnej analizy ilościowej składu pierwiastkowego cienkich warstw azotku boru są ograniczone.

Sytuacja ulega istotnej poprawie w przypadku zastosowania EDX w transmisyjnej mikroskopii elektronowej. W geometrii TEM analizowany jest cienki przekrój próbki, a wzbudzeniu ulega głównie materiał, przez który przechodzi wiązka elektronów. Ograniczenie objętości wzbudzenia do cienkiej lamelki minimalizuje wpływ podłoża i pozwala na znacznie bardziej lokalną analizę składu chemicznego. W konsekwencji EDX w TEM umożliwia bardziej wiarygodne, względnie ilościowe określenie składu pierwiastkowego badanej warstwy, szczególnie w połączeniu z wysoką rozdzielczością przestrzenną oferowaną przez tryb STEM. Technika ta stanowi zatem istotne uzupełnienie obrazowania strukturalnego, pozwalając na bezpośrednią korelację morfologii i składu chemicznego w skali nanometrycznej jak zostało przedstawione na Rys. 3.18.



Rys. 3.18 Wynik pomiaru mapowania EDX rozkładu przestrzennego pierwiastków na obrazowanej w trybie STEM części przedstawionej na pierwszym panelu oznaczonym jako B. Kolejne panele ilustrują rozkład dla węgla, tlenu, glinu, krzemu, potasu, wapnia i żelaza. Pasek skali na mapach wynosi 25 nm. Mapy pochodzą z [363].

3.4.5. Spektroskopia strat energii elektronów (EELS)

Spektroskopia strat energii elektronów (EELS, ang. Electron Energy Loss Spectroscopy) jest techniką analityczną stosowaną w transmisyjnej mikroskopii

elektronowej, umożliwiającą badanie składu chemicznego oraz właściwości elektronowych materiału na podstawie analizy energii elektronów przechodzących przez próbkę. W przeciwieństwie do EDX, gdzie rejestrowane jest promieniowanie rentgenowskie emitowane przez wzbudzone atomy, w EELS bezpośrednio mierzy się energię elektronów transmitowanych, które uległy niesprężystemu rozpraszaniu w materiale. Podczas przechodzenia przez cienki preparat część elektronów traci niewielką część swojej energii w wyniku oddziaływania z atomami próbki. Straty te mogą być związane z różnymi procesami, takimi jak wzbudzenia elektronów walencyjnych, plazmonów czy wybicie elektronów z głębszych powłok atomowych [364]. Szczególnie istotne z punktu widzenia analizy składu pierwiastkowego są tzw. krawędzie jonizacyjne, odpowiadające określonym energiom charakterystycznym dla danego pierwiastka. Analiza położenia tych krawędzi pozwala na identyfikację obecnych w materiale pierwiastków. Natomiast ich kształt i struktura subtelna mogą dostarczać dodatkowych informacji o stanie chemicznym oraz lokalnym środowisku atomowym.

Technika EELS jest ściśle związana z transmisyjną mikroskopią elektronową, ponieważ wymaga przejścia elektronów przez cienki preparat. Najczęściej stosowana jest w trybie STEM, gdzie zogniskowana wiązka elektronów skanuje próbkę, a widmo strat energii rejestrowane jest punkt po punkcie, co umożliwia uzyskanie map składu chemicznego z bardzo wysoką rozdzielczością przestrzenną, sięgającą skali atomowej.

W porównaniu z EDX, spektroskopia EELS wykazuje większą czułość na lekkie pierwiastki, takie jak bor, węgiel czy azot, co ma szczególne znaczenie w naszych badaniach. Ponadto EELS umożliwia analizę subtelnych różnic w strukturze elektronowej i stanie utlenienia, co wykracza poza prostą identyfikację pierwiastków. Z drugiej strony interpretacja widm EELS jest zazwyczaj bardziej złożona, a sama technika wymaga wysokiej jakości cienkich preparatów oraz stabilnych warunków pomiarowych.

3.5. Metody spektroskopii powierzchniowej i chemicznej

W prowadzonych badaniach, obok technik umożliwiających charakteryzację strukturalną, istotne było również określenie składu pierwiastkowego oraz chemicznego badanych struktur. W szczególności w przypadku cienkich warstw i układów heterogenicznych kluczowe znaczenie ma nie tylko identyfikacja obecnych pierwiastków, lecz także informacja o ich stanie chemicznym, rozkładzie w funkcji głębokości. Z tego względu zastosowaliśmy metody spektroskopii powierzchniowej i chemicznej, które umożliwiają analizę składu z wysoką czułością. Do najważniejszych technik wykorzystanych w niniejszej pracy należą spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) oraz spektrometria jonów wtórnych (SIMS). Obie metody dostarczają komplementarnych informacji o składzie materiału, jednak różnią się mechanizmem oddziaływania z próbką oraz zakresem uzyskiwanych danych, co zostanie szczegółowo omówione w kolejnych podrozdziałach.

3.5.1. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS, ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) jest techniką analizy składu chemicznego opartą na zjawisku fotoemisji. Zasada działania XPS została przedstawiona na Rys. 3.19. W technice tej próbka jest oświetlana monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim, którego energia jest wystarczająca do wybicia elektronów z wewnętrznych powłok atomowych. Następnie mierzona jest energia kinetyczna emitowanych elektronów i na jej podstawie wyznaczana jest energia wiązania charakterystyczna dla danego pierwiastka i jego stanu chemicznego. Każdy pierwiastek posiada zestaw linii odpowiadających przejściom z określonych poziomów elektronowych, co umożliwia jednoznaczną identyfikację składu pierwiastkowego.

XPS jest techniką silnie powierzchniową. Elektrony emitowane z głębszych warstw materiału ulegają nieelastycznemu rozpraszaniu i tracą energię zanim opuszczą próbkę, dlatego efektywna głębokość analizy nie przekracza pojedynczych nanometrów. Oznacza to, że uzyskiwana informacja dotyczy przede wszystkim kilku bliskich powierzchni

a) Schematic diagram of an XPS spectrometer. A source of X-ray radiation (X) emits X-rays through a monochromator. The X-rays strike a sample, causing the emission of photoelectrons. These electrons pass through a lens system (układ soczewek) and are analyzed by a hemispherical analyzer ($\text{analyzer hemisferyczny}$) under a retarding potential ($-V$). The photoelectrons are then detected by a detector (detektor) under an accelerating potential ($+V$).

b) Energy level diagram showing the 1s, 2s, and 2p orbitals. A photoelectron is shown being ejected from the 1s orbital, and a secondary electron is shown being ejected from the 2s orbital.

c) XPS spectra of a sample. The top spectrum shows the full spectrum with peaks labeled for C 1s, C 2s, C 2p, O 1s, and O 2s. The bottom spectrum is a zoomed-in view of the C 1s peak, showing deconvolution into three components: C-C (black), C-O (red), and C=O (blue). The legend indicates the following areas and percentages: C-C (10.0%), C-O (10.0%), C=O (10.0%), C-C-O-C (10.0%), C-C-O-C-O (10.0%), C-C-O-C-O-C (10.0%), C-C-O-C-O-C-O (10.0%), C-C-O-C-O-C-O-C (10.0%), C-C-O-C-O-C-O-C-O (10.0%), $\text{C-C-O-C-O-C-O-C-O-C}$ (10.0%).

Istotną zaletą XPS jest możliwość uzyskania informacji nie tylko o obecności danego pierwiastka, lecz również o jego stanie chemicznym. Różnice w otoczeniu chemicznym atomów prowadzą do niewielkich przesunięć energii wiązania, określanych jako przesunięcia chemiczne. W praktyce piki rejestrowane w widmach szczegółowych często rozkłada się na kilka składowych odpowiadających różnym typom wiązań. Należy jednak podkreślić, że identyfikacja związków chemicznych nie opiera się na sztywnych, arbitralnych wartościach energii. Analiza wymaga porównania z danymi literaturowymi

oraz z widmami materiałów referencyjnych, a wnioski powinny być formułowane z uwzględnieniem kontekstu całego eksperymentu.

Ze względu na wykorzystanie elektronów jako nośników informacji, XPS jest wrażliwa na efekt ładowania się próbek izolujących. W przypadku badanych przez nas warstw azotku boru osadzonych na izolującym podłożu szafirowym obserwowaliśmy przesunięcia całych widm wynikające z akumulacji ładunku na powierzchni. Zjawisko to może prowadzić do błędnej interpretacji przesunięć chemicznych, dlatego konieczne jest stosowanie procedur kompensacji ładunku oraz odniesień energetycznych. Dodatkowym wyzwaniem interpretacyjnym są pomiary związane z węglem. Węgiel jest pierwiastkiem powszechnie obecnym w środowisku laboratoryjnym, a na powierzchni próbki łatwo adsorbują się związki organiczne lub cząsteczki gazów atmosferycznych. Ponieważ XPS analizuje jedynie warstwę przypowierzchniową, obecność takich zanieczyszczeń może znacząco wpływać na kształt i intensywność linii C 1s, utrudniając rozróżnienie węgla pochodzącego z materiału od węgla powierzchniowego. Przykładowy wynik dla linii C 1s złożonej z wielu składowych został przedstawiony na Rys. 3.19c).

Pomiary XPS prezentowane w niniejszej pracy wykonaliśmy przy użyciu spektrometru Kratos Axis Supra firmy Kratos Analytical Ltd, wyposażonego w monochromatyczne źródło promieniowania Al K α o energii 1486,7 eV. Widma przeglądowe rejestrowaliśmy przy energii przejścia analizatora równej 80 eV, natomiast widma wysokiej rozdzielczości w wybranych zakresach energii przy energii przejścia 20 eV. Funkcję pracy analizatora kalibrowaliśmy tak, aby energia wiązania linii Au 4f $^{7/2}$ dla złota metalicznego wynosiła (84,0 $\pm$ 0,1) eV, natomiast dyspersję spektrometru dostosowaliśmy do wartości 932,6 eV dla linii Cu 2p $^{3/2}$ miedzi metalicznej. W celu ograniczenia efektu ładowania próbek stosowaliśmy współosiowy system neutralizacji ładunku.

3.5.2. Spektrometria jonów wtórnych (SIMS)

Spektrometria jonów wtórnych (SIMS, ang. Secondary Ion Mass Spectrometry) jest techniką analizy składu chemicznego opartą na zjawisku rozpylania materiału pod

wpływem bombardowania powierzchni wiązką jonów pierwotnych o wysokiej energii. W wyniku tego procesu atomy oraz fragmenty cząsteczek są wybijane z powierzchni próbki, a część z nich ulega jonizacji. Powstałe w ten sposób jony wtórne są następnie zbierane i analizowane pod względem stosunku masy do ładunku, co umożliwia identyfikację pierwiastków obecnych w badanym materiale. Intensywność sygnału odpowiadającego danemu pierwiastkowi jest związana z jego lokalnym stężeniem, dzięki czemu technika SIMS pozwala na bardzo czułą analizę składu chemicznego, często na poziomie śladowych domieszek.

Jedną z najważniejszych zalet SIMS jest możliwość uzyskania informacji o rozkładzie pierwiastków jako funkcję głębokości badanej próbki. W trakcie pomiaru wiązka jonów pierwotnych stopniowo usuwa kolejne warstwy materiału, co pozwala rejestrować zmiany składu chemicznego w miarę postępu procesu trawienia. Należy jednak podkreślić, że w sposób bezpośredni mierzona jest zależność intensywności sygnału od czasu trawienia, a nie od rzeczywistej głębokości. Przeliczenie czasu na głębokość wymaga znajomości prędkości rozpylania, która może się różnić w zależności od materiału, jego gęstości, struktury krystalicznej oraz parametrów wiązki jonowej. Interpretacja profili głębokościowych uzyskanych metodą SIMS wymaga zachowania ostrożności również z innych powodów. Prędkość trawienia może być różna dla warstwy oraz podłoża, a także może zmieniać się lokalnie w zależności od morfologii powierzchni. Ponadto, w trakcie bombardowania jonowego dochodzi do zjawisk mieszania materiału na poziomie atomowym. Atomy mogą ulegać przemieszczeniu w głąb próbki lub rozpraszaniu na boki, co prowadzi do rozmycia granic między poszczególnymi materiałami składowymi próbki. W rezultacie przejścia między warstwą azotku boru a podłożem szafirowym nie są obserwowane jako gwałtowne zmiany sygnału, lecz raczej jako stopniowe przejścia o ograniczonej ostrości. Z tego względu profile SIMS należy interpretować jakościowo lub półilościowo, ze szczególnym uwzględnieniem możliwych artefaktów związanych z procesem rozpylania.

Do pomiarów SIMS wykorzystaliśmy układ TOF-SIMS.5 firmy ION-TOF GmbH wyposażony w analizator masowy czasu przelotu (TOF-SIMS, ang. time-of-flight mass analyzer). W komorze analitycznej była utrzymywana próżnia na poziomie 9×10^{-10} mbar. W celu zmapowania rozkładu przestrzennego poszczególnych pierwiastków na obszarze $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, zastosowaliśmy dwuwiazkowy tryb pracy urządzenia wykorzystujący jony tlenu o natężeniu 23 nA przyspieszane napięciem 250 V. Z kolei trawienie i analizę w głąb materiału wykonaliśmy przy użyciu wiązki jonów Bi^{3+} o natężeniu 0,5 pA przyspieszanych napięciem 30 kV. W tym przypadku badana powierzchnia miała rozmiar $64 \mu\text{m} \times 64 \mu\text{m}$.

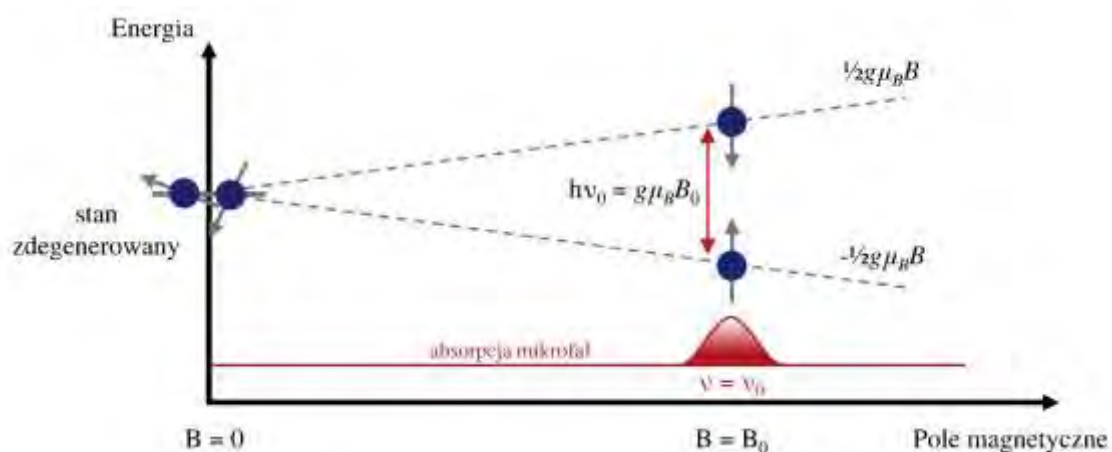
3.6. Metody rezonansowe

Metody rezonansowe stanowią grupę technik spektroskopowych umożliwiających badanie właściwości układów kwantowych poprzez obserwację rezonansowych przejść pomiędzy dyskretnymi poziomami energetycznymi. Przejścia te są wzbudzone przy użyciu zewnętrznego pola elektromagnetycznego, którego energia odpowiada różnicy energii między określonymi stanami układu. Warunek rezonansu jest spełniony przy odpowiednio dobranej częstotliwości promieniowania oraz wartości zewnętrznego pola magnetycznego, co pozwala na selektywną detekcję określonych centrów fizycznych obecnych w materiale. Techniki rezonansowe odgrywają szczególnie istotną rolę w badaniach półprzewodników, ponieważ umożliwiają bezpośrednie badanie defektów strukturalnych oraz centrów paramagnetycznych, co ułatwia ich identyfikację i może prowadzić do opisanych we wstępie licznych zastosowań w technologiach kwantowych.

3.6.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR, ang. Electron Paramagnetic Resonance) jest techniką spektroskopową umożliwiającą badanie układów zawierających niesparowane elektrony, a więc centrów paramagnetycznych obecnych w materiale. Metoda ta opiera się na detekcji rezonansowych przejść pomiędzy stanami spinowymi elektronu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego [366] zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 3.20. W polu magnetycznym degeneracja stanów spinowych

zostaje zniesiona w wyniku efektu Zeemana, co prowadzi do ich rozszczepienia energetycznego. Jeżeli próbka jest jednocześnie poddana działaniu promieniowania mikrofalowego o odpowiedniej częstotliwości, może dojść do rezonansowych przejść pomiędzy tymi stanami. Warunek rezonansu jest spełniony, gdy energia kwantu mikrofalowego odpowiada różnicy energii między rozszczepionymi poziomami spinowymi, co osiąga się poprzez odpowiednie dostrojenie wartości zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 3.20 Schematyczne przedstawienie działania elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Analiza widm EPR dostarcza informacji o obecności oraz naturze centrów paramagnetycznych w materiale. Na podstawie położenia linii rezonansowych możliwe jest wyznaczenie współczynnika żyromagnetycznego g , który jest charakterystyczny dla danego centrum defektowego oraz jego lokalnego otoczenia. Kształt i szerokość linii rezonansowych dostarczają informacji o oddziaływaniach spinów z otoczeniem, takich jak oddziaływania z siecią krystaliczną lub innymi spinami. Ponadto struktura subtelna widma może ujawniać oddziaływania nadsubtelne z jądrami atomowymi, co pozwala na identyfikację struktury atomowej defektów. W rezultacie technika EPR stanowi czułe narzędzie umożliwiające identyfikację defektów oraz badanie ich właściwości elektronowych w półprzewodnikach.

Pomiary elektronowego rezonansu paramagnetycznego wykonaliśmy przy użyciu spektrometru Bruker ELEXSYS E580 pracującego w paśmie X, wyposażonego we wnękę ER 4116DM pracującą w modzie TE_{102} o częstotliwości rezonansowej wynoszącej

około 9,6 GHz. Wszystkie prezentowane widma zostały przeliczone do częstotliwości 9,5 GHz. W trakcie pomiarów amplituda modulacji pola magnetycznego wynosiła 0,1 mT, a moc mikrofal była utrzymywana poniżej poziomu powodującego nasycenie sygnału, co pozwoliło na uzyskanie wiarygodnych widm rezonansowych. Spektrometr był wyposażony w kriostat przepływowy z ciekłym helem Oxford ER 4112 HV, który umożliwiał prowadzenie pomiarów w temperaturach sięgających 5 K. Amplituda sygnału EPR została znormalizowana względem powierzchni każdej z badanych próbek, co umożliwiło ich bezpośrednie porównanie.

3.6.2. *Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ODMR)*

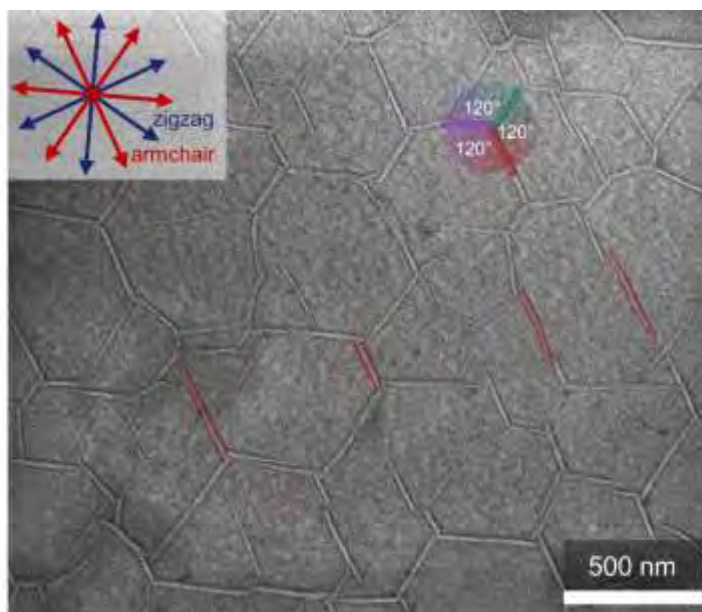
Optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ODMR, ang. Optically Detected Magnetic Resonance) jest techniką rezonansową, w której informacja o przejściach spinowych uzyskiwana jest nie poprzez bezpośrednią detekcję absorpcji mikrofal, jak w przypadku EPR, lecz poprzez obserwację zmian intensywności luminescencji. W materiale zawierającym centra spinowe promieniowanie laserowe inicjuje stan spinowy oraz umożliwia odczyt sygnału optycznego. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego poziomy spinowe ulegają rozszczepieniu, a przy dostrojeniu częstotliwości mikrofal do energii przejścia między tymi poziomami dochodzi do zmiany obsadzeń stanów spinowych. Zmiana stanu spinu pod wpływem zewnętrznego pola mikrofalowego wpływa na prawdopodobieństwo przejść rekombinacyjnych ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego. W szczególności mogą być aktywowane lub dezaktywowane kanały rekombinacji o różnej wydajności promienistej, co prowadzi do obserwowalnej zmiany intensywności fotoluminescencji. Rezonans objawia się zatem jako minimum lub maksimum w zależności intensywności PL od częstotliwości mikrofal przy ustalonym polu magnetycznym. Technika ta umożliwia badanie właściwości centrów spinowych aktywnych optycznie, w tym parametrów takich jak rozszczepienie dla zerowego pola magnetycznego, współczynnik żyromagnetyczny g czy czasy relaksacji spinowej.

W porównaniu z EPR, gdzie detekcja opiera się na bezpośrednim pomiarze absorpcji mikrofal przez niesparowane elektrony, ODMR wymaga istnienia przejścia optycznego sprzężonego ze stanem spinowym. Oznacza to, że technika ta jest selektywna względem centrów optycznie aktywnych i pozwala na ich badanie nawet przy dużo niższych koncentracjach. Jednocześnie nie dostarcza informacji o centrach paramagnetycznych, które nie emitują światła. W praktyce obie metody wzajemnie się uzupełniają. EPR umożliwia identyfikację wszystkich centrów paramagnetycznych obecnych w próbce, natomiast ODMR pozwala powiązać właściwości spinowe z konkretną emisją optyczną oraz analizować wybrane centra z wysoką selektywnością przestrzenną.

Pomiary ODMR wykonaliśmy na dedykowanym układzie mikroskopii konfokalnej pracującym w temperaturze pokojowej. Do inicjalizacji i odczytu stanu spinowego wykorzystaliśmy laser o długości fali 532 nm, którego impulsy były modulowane przy użyciu modulatora akustooptycznego Gooch & Housego R35085-5. Sygnał fotoluminescencji rejestrowaliśmy przy użyciu obiektywu mikroskopowego Nikon 20× S Plan Fluor ELWD o aperturze numerycznej $NA = 0,45$ i kamery sCMOS Andol Zyla po przejściu przez filtr długoprzepustowy. Promieniowanie mikrofalowe pochodziło z generatora sygnału Windfreak SynthNV PRO i następnie wzmacniane przy użyciu urządzenia Mini-Circuits HPA-50 W-63+. Sekwencję impulsów laserowych, mikrofalowych oraz ekspozycję kamery kontrolowaliśmy przy użyciu karty sterującej SpinCore Pulseblaster ESR 500 MHz. Pomiary prowadziliśmy w obecności stałego pola magnetycznego o wartości około 100 mT, zorientowanego prostopadle do powierzchni próbki.

4. Epitaksjalny wzrost azotku boru na podłożach szafirowych

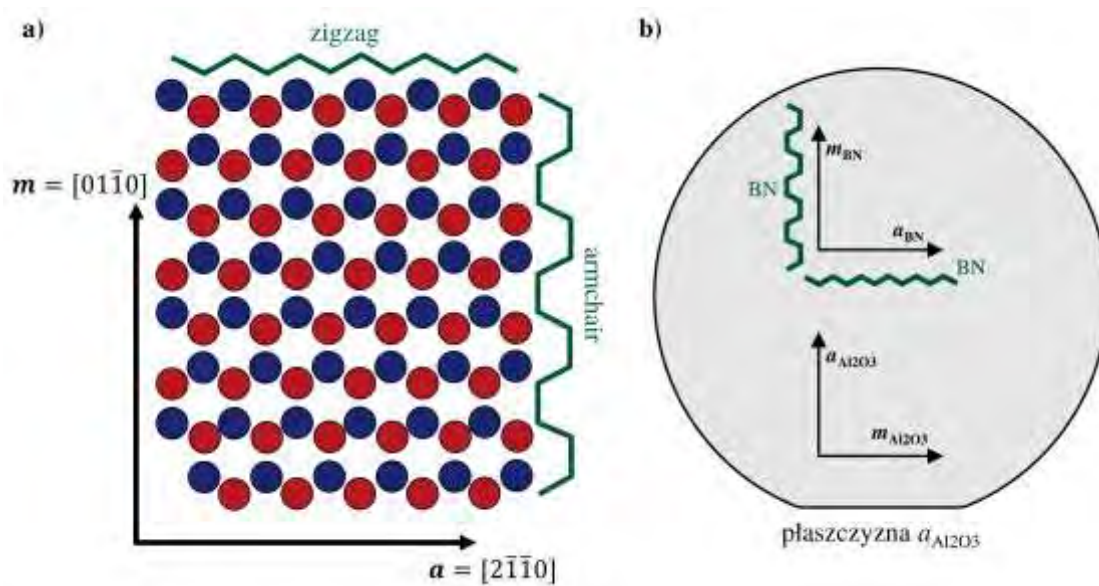
Techniki wzrostu epitaksjalnego umożliwiają otrzymywanie dużych powierzchni materiałów półprzewodnikowych przy zachowaniu orientacji krystalograficznej podłoża. Ta strukturalna spójność rozciąga się na bardzo duże powierzchnie. Dzięki temu możliwe jest otrzymywanie zarówno lepszej jakości strukturalnej materiału, jak również jego odpowiedzi optycznej czy też własności elektronicznych [367–372]. Wszystkie te aspekty są szczególnie istotne z perspektywy zastosowań przemysłowych. Szczegółne istotne z perspektywy wzrostu epitaksjalnego są oddziaływania na interfejsie między atomami podłoża a atomami hodowanego materiału. Jednakże w przypadku materiałów 2D, które charakteryzuje się słabym wiązaniem van der Waalsa między kolejnymi warstwami atomowymi, rola tego oddziaływania nie jest oczywista. Zagadnienie słabego oddziaływania van der Waalsa było studiowane przy okazji tzw. zdalnej epitaksji. Jak zostało wspomniane we wstępie, w tym rodzaju epitaksji na interfejs podłoża zostają umieszczone pojedyncze warstwy atomowe materiału vdW, najczęściej grafenu i dopiero wtedy odbywa się proces wzrostu [89–93]. Co istotne, nawet w takim przypadku, gdy nie ma bezpośrednich wiązań między hodowanym materiałem a podłożem, ten odtwarza ułożenie krystalograficzne podłoża. Zatem cienka warstwa 2D zachowuje się jak półprzezroczysta bariera nie mająca wpływu na orientację docelowego materiału. Obserwacja ta sugeruje, że dalekozasięgowe pole elektrostatyczne atomów podłoża przenikają przez van der waalsowski interfejs, wpływając na uporządkowanie krystalograficzne. To z kolei nasuwa pytanie, czy wzrost związanych van der waalsowsko materiałów 2D może zostać uznany za epitaksjalny oraz do jakiego stopnia taki materiał zachowa jednakowe ułożenie krystalograficzne na przestrzeni całego podłoża? Mimo że literatura obfituje w liczne badania dotyczące wzrostu azotku boru na podłożach szafirowych, to wyczerpująca odpowiedź na pytanie o naturę wzajemnego ułożenia krystalograficznego między tymi dwoma materiałami nie została dotychczas udzielona [304,306,327,373–378]. Dlatego temat ten podjęliśmy w naszych badaniach, czego będzie dotyczyła dalsza część niniejszego rozdziału.



Rys. 4.1 Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej górnej powierzchni warstwy epitaksjalnej azotku boru na podłożu szafirowym. Czerwone, ułożone względem siebie równoległe linie wskazują na równe zorientowanie zmarszczek charakterystycznych dla warstw epitaksjalnych. Zielone i fioletowe linie są przekręcone o $\pm 120^\circ$ względem czerwonych linii i odzwierciedlają orientację pozostałych zmarszczek. Obserwowane przecięcia pod kątem 120° potwierdzają heksagonalną symetrię obserwowanej struktury. Wstawka w lewym górnym rogu przedstawia orientację krystalograficzną warstwy azotku boru wynikającą z ułożenia zmarszczek.

Na samym początku należy się zastanowić, czy hodowane przez nas przy użyciu MOVPE warstwy azotku boru charakteryzują się jakimś konkretnym ułożeniem krystalograficznym. Aby odpowiedzieć na to pytanie, należy przyjrzeć się obrazowi SEM zaprezentowanemu na Rys. 4.1. Przedstawia on morfologię wyhodowanej w naszym laboratorium warstwy epitaksjalnej, na której można dostrzec charakterystyczną sieć zmarszczek. Powstaje ona podczas chłodzenia materiału po zakończonym procesie wzrostu w wyniku różnicy współczynników rozszerzalności termicznej azotku boru i szafiru [379,380]. Marszczenie się jest mechanizmem redukcji naprężenia powstającego w warstwie i jest jednocześnie dowodem na jej ciągłość [350,353]. Nie są to bowiem granice ziaren a zawinięta warstwa w całej swojej grubości [373]. Co istotne, zmarszczki układają się równoległe mimo dzielącego ich dystansu. Taką samą zależność można zaobserwować na powierzchni całej, dwucalowej próbki. Jak pokazano we wcześniejszych pracach [381,382], zmarszczki układają się wzdłuż kierunku m , tj. $[01\bar{1}0]$, czyli leżą w płaszczyźnie a ($2\bar{1}\bar{1}0$). Krawędź warstwy atomowej biegnąca

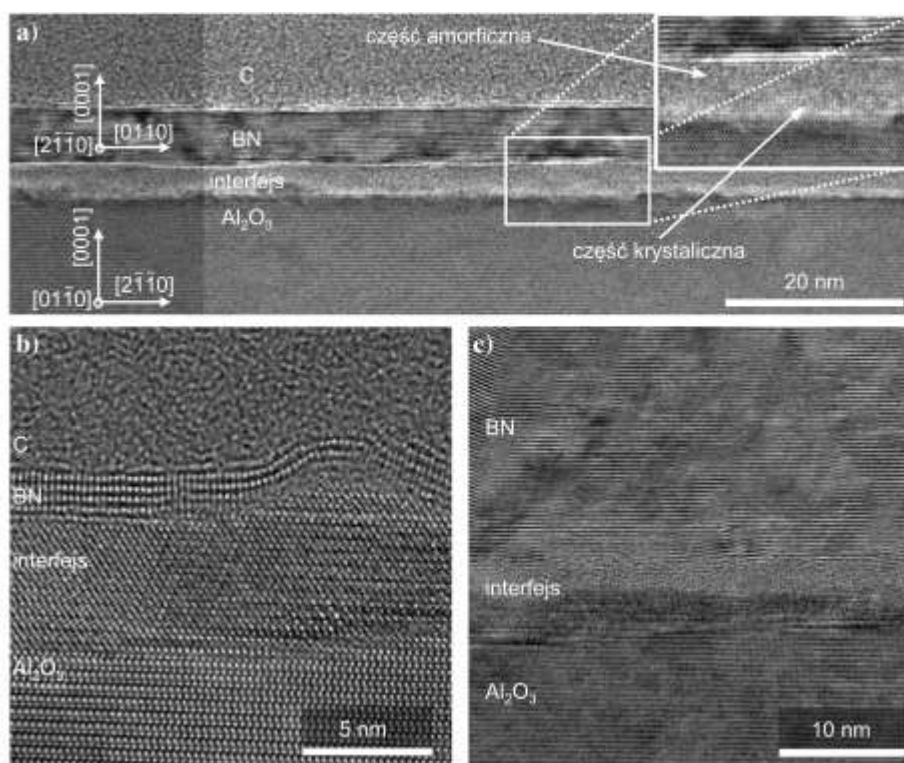
wzdłuż tego kierunku przypomina fotel (ang. armchair), co schematycznie przedstawiamy na Rys. 4.2a). Z kolei krawędź do niej prostopadła leżąca wzdłuż kierunku $\mathbf{a} = [2\bar{1}\bar{1}0]$, czyli w płaszczyźnie m ($01\bar{1}0$) swoim kształtem przypomina zygzak (ang. zigzag). Angielskie nazwy zakończeń krawędzi atomowych odpowiadające wymienionym kierunkom w strukturze heksagonalnej są dobrze ugruntowane w literaturze. Dlatego będziemy się do nich odwoływać w dalszej części pracy. Zatem na podstawie układu zmarszczek możemy określić kierunki zigzag oraz armchair na Rys. 4.1. Co więcej, zwracając uwagę na zorientowanie próbki w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz ułożenie zmarszczek względem odpowiednich jej krawędzi, możliwe jest określenie kierunków krystalograficznych warstwy epitaksjalnej azotku boru względem dwucalowego podłoża szafirowego. Relację epitaksjalną między tymi dwoma materiałami otrzymaną na podstawie analizy morfologii przedstawiamy na Rys. 4.2b). Wynika z niej, że struktura heksagonalna w azotku boru jest przekręcona o 90° względem struktury w szafirze lub 30° , biorąc pod uwagę poprawkę na symetrię, co 60° .



Rys. 4.2 Kierunki krystalograficzne charakterystyczne dla azotku boru. a) Schemat ilustrujący kierunki armchair oraz zigzag. b) Ułożenie kierunków archmair i zigzag w epitaksjalnym azotku boru względem dwucalowego podłoża szafirowego.

Biorąc pod uwagę układ zmarszczek jako wskaźnik orientacji krystalograficznej warstwy azotku boru i ich spójność ułożenia na dużych dystansach, można wnioskować,

że leżące pod spodem podłoże krystaliczne narzuca preferowany kierunek wzrostu. W tym kontekście proces ten można rzeczywiście zaklasyfikować jako prawdziwie epitaksjalny, co jest istotnym wynikiem naszych badań. Zrozumienie mechanizmu odpowiedzialnego za wymuszanie na warstwie ułożenia w konkretnym kierunku ma istotne znaczenie. Szczególnie przydatna okazuje się analiza interfejsu między tymi dwoma materiałami krystalicznymi.



Rys. 4.3 Obraz przekroju warstwy azotku boru na podłożu szafirowym otrzymany przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. a) Szeroki obszar próbki $\text{BN}^{8\text{nm}}$ z zaznaczonymi osiami krystalograficznymi warstwy i podłoża. Wstawka przedstawia powiększenie na interfejs. Warstwa amorficznego węgla widoczna na górze obrazu została napylona w celu przygotowania lamelki do TEM. b) i c) Powiększone widoki interfejsu dla próbek odpowiednio $\text{BN}^{2\text{nm}}$ i $\text{BN}^{43\text{nm}}$.

Na Rys. 4.3 przedstawiamy obraz HRTEM przekroju przez próbkę warstwy epitaksjalnej azotku boru na podłożu szafirowym. Z Rys. 4.3a) wynika relacja epitaksjalna między tymi dwoma materiałami: Al_2O_3 [0001] $\parallel$ BN [0001], Al_2O_3 $[2\bar{1}10]$ $\parallel$ BN $[01\bar{1}0]$. Relacja ta jest zgodna z wcześniej przeprowadzoną analizą podsumowaną na Rys. 4.2b) oraz wcześniejszymi doniesieniami naukowymi dotyczącymi wzrostu azotku boru na podłożu szafirowym przy użyciu różnych technik wzrostu [377,378]. Co warto zauważyć, na interfejsie między BN a Al_2O_3 znajduje się cienka, 3-4 nanometrowa

warstwa. Jest ona częściowo zdeorientowana i amorficzna. Taka obserwacja jest niespodziewana zważywszy na fakt świetnego zorientowania BN względem szafiru. Po pierwsze, warstwy atomowe w azotku boru są słabo związane krótkozasięgowymi oddziaływaniami van der Waalsa. To sugeruje ograniczony wpływ podłoża na orientację krystaliczną warstwy. Po drugie, obecność dodatkowej warstwy na interfejsie zwiększa odległość między BN i Al_2O_3 , co jeszcze bardziej zmniejsza wpływ bezpośredniego oddziaływania. Po trzecie, obecność struktury amorficznej na interfejsie powinno prowadzić do zatracenia informacji o orientacji krystalograficznej podłoża. Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty, obserwacja dobrze zorientowanej warstwy epitaksjalnej azotku boru jest co najmniej zaskakująca. Wyjaśnieniu tych pozornych sprzeczności będą poświęcone dalsze części niniejszego rozdziału.

Ważne w analizie obrazów HRTEM jest wzięcie pod uwagę, że pomiar jest wykonywany w temperaturze pokojowej po zakończonym procesie wzrostu. W związku z tym obserwowany interfejs może się różnić względem tego podczas procesu wzrostu w wysokiej temperaturze. Należy przy tym pamiętać, że podczas chłodzenia materiału naprężenia wynikające z różnicy współczynników rozszerzalności termicznej materiałów są częściowo redukowane na skutek tworzenia się zmarszczek. Zmarszczki z kolei powodują przesuwanie się materiału, co może prowadzić do rozrywania wiązań i tym samym amorfizacji mniej wytrzymałego mechanicznie materiału, który znajduje się na interfejsie. Co ciekawe, tworzenie się zmarszczek nie wpływa negatywnie na ułożenie krystalograficzne warstwy azotku boru. Wynika to z faktu, że warstwa ślizga się preferencyjnie wzdłuż wybranych kierunków krystalograficznych, na co wskazuje rozkład kierunków orientacji zmarszczek. W konsekwencji mimo obecności warstwy amorficznej na interfejsie ułożenie warstwy azotku boru względem podłoża pozostaje dobrze określone.

W celu bardziej szczegółowego zbadania warstwy na interfejsie, przygotowaliśmy serię próbek różniących się wartością przepływu TEB (prekursora boru) zastosowaną podczas wzrostu. Zrobiliśmy tak, ponieważ poprzez przepływ TEB można stosunkowo

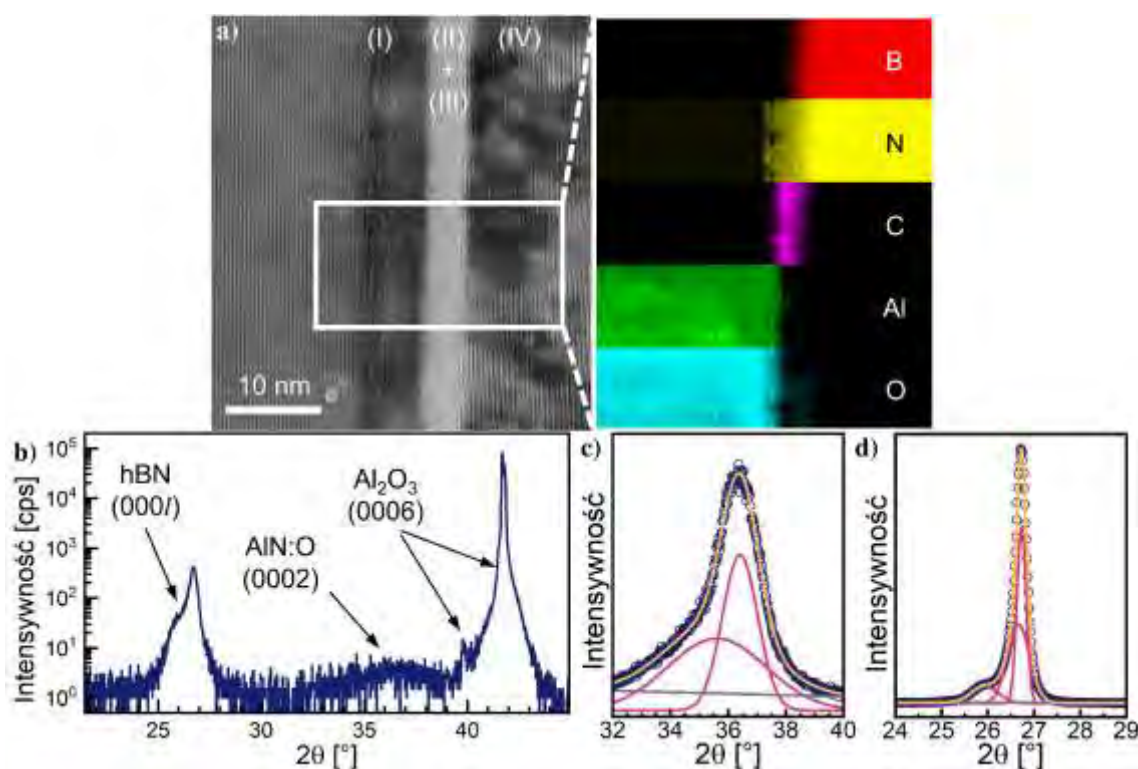
łatwo sterować prędkością wzrostu materiału, co skutkuje powstaniem warstwy BN o różnej grubości. W dalszej części tego rozdziału będziemy rozróżniać próbki ze względu na ich grubość. Będzie ona zakodowana w indeksie górnym nazwy próbki (np. BN^{2nm} dla warstwy o grubości 2 nm).

Na Rys. 4.3b) można zauważyć, że zmniejszenie prędkości przepływu prekursora sprzyja powstawaniu dobrze zdefiniowanej warstwy krystalicznej na interfejsie. Z kolei zwiększenie tej wartości prowadzi do otrzymania grubszej warstwy amorficznej, co przedstawia Rys. 4.3c). Mimo to część krystaliczna dla tej próbki jest wciąż zauważalna. Oznacza to, że zmiana parametrów wzrostu nie eliminuje całkowicie uporządkowanej części interfejsu, lecz wpływa na wzajemne proporcje składników amorficznego i krystalicznego.

W dalszej części rozdziału skupimy się na szczegółowej analizie strukturalnej oraz chemicznej obu tych komponentów. Rozróżnienie ich charakteru jest kluczowe dla zrozumienia mechanizmów zachodzących podczas wzrostu oraz późniejszej ewolucji interfejsu. Pierwszym krokiem w kierunku identyfikacji składu interfejsu jest analiza pierwiastkowa. W tym celu wybraliśmy próbkę o grubości 52 nm, ponieważ zapewnia ona wystarczającą objętość materiału w obszarze międzyfazowym. Umożliwia to wiarygodne mapowanie składu chemicznego zarówno części amorficznej, jak i krystalicznej.

Na Rys. 4.4a) prezentujemy obraz próbki BN^{52nm} uzyskany w trybie STEM. W obszarze zaznaczonym białą ramką wykonaliśmy mapowanie składu pierwiastkowego przy użyciu spektroskopii strat energii elektronów (EELS). Odpowiadające intensywności pików charakterystycznych dla danych pierwiastków zawarte są na prawym panelu rysunku. Na ich podstawie możemy wyróżnić cztery wyraźne regiony różniące się składem chemicznym. Obszar (I) położony najbardziej po lewej stronie jest zdominowany przez glin i tlen. Odpowiada to w jednoznaczny sposób podłożu Al₂O₃. Bezpośrednio obok znajduje się wąski obszar przejściowy (II), który jest bogaty w glin, azot oraz tlen. Należy ją interpretować jako warstwę buforową AlN:O. Jej obecność była

już wcześniej raportowana dla warstw epitaksjalnych azotku boru hodowanego metodą MOVPE na szafirze [306,327,373,383]. Powstanie warstwy AlN:O najprawdopodobniej wiąże się z częściowym rozkładem Al_2O_3 w obecności amoniaku w wysokiej temperaturze wzrostu [384,385]. Kolejny obszar oznaczony jako (III) charakteryzuje się podwyższoną zawartością azotu i węgla, co wskazuje na obecność dwuskładnikowego związku tych dwóch pierwiastków. Jak przedstawimy w dalszych częściach tego rozdziału, związkiem tym jest najprawdopodobniej grafitowy azotek węgla (g- C_3N_4). Region (IV) znajdujący się najbardziej po prawej stronie zawiera wyłącznie bor i azot, co odpowiada właściwej warstwie BN.



Rys. 4.4 Analiza składu próbki $\text{BN}^{52\text{nm}}$. a) Obraz skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej interfejsu z zaznaczonymi obszarami (I)-(IV). Panel po prawej stronie pokazuje mapę intensywności sygnału spektroskopii strat energii elektronów wskazującą na skład chemiczny obszaru zaznaczonego ramką na obrazie STEM. b) Skan $2\theta/\omega$ dla dyfrakcji rentgenowskiej w szerokim zakresie zawierający piki (0001) BN około $26,7^\circ$, pik (0002) AlN:O około $36,0^\circ$ oraz pik (0006) Al_2O_3 około $41,7^\circ$. Skany szczegółowe $2\theta/\omega$ dla c) pik (0002) AlN:O i d) pik (0001) BN. Granatowe kółka odpowiadają zmierzonym intensywnościom, różowe krzywe dopasowanym krzywymi Gaussa, szara krzywa modeluje wolnozmiennie tło, a żółta krzywa jest sumą dopasowanych krzywych.

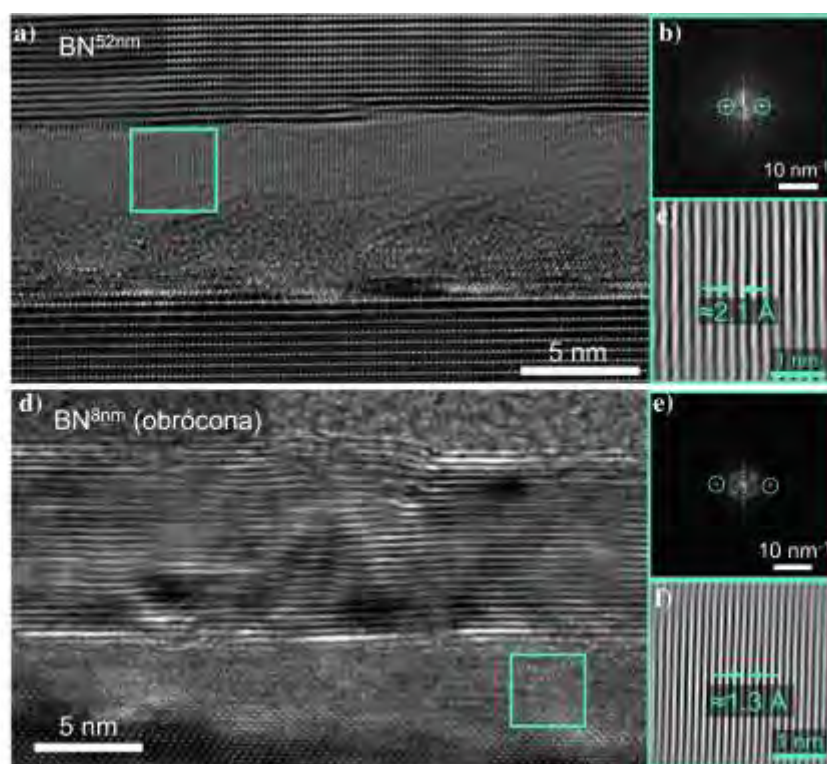
W celu uzupełnienia lokalnej analizy strukturalnej wykonaliśmy również pomiary dyfrakcji rentgenowskiej. Na Rys. 4.4b) przedstawiamy skan $2\theta/\omega$ zarejestrowany dla tej

samej próbki. Najbardziej intensywny pik w okolicy $41,7^\circ$ odpowiada refleksowi (0006) podłoża Al_2O_3 dla dyfrakcji linii $\text{CuK}\alpha$ [386]. Sąsiadujący, mniej intensywny sygnał z maksimum w pobliżu 40° pochodzi od tych samych płaszczyzn atomowych, ale dla dyfrakcji linii $\text{CuK}\beta$. Szeroka struktura z maksimum zlokalizowanym w okolicy 36° przypisujemy refleksowi (0002) azotku glinu [387]. Bardziej szczegółowy skan zaprezentowany na Rys. 4.4c) ukazuje obecność dwóch składowych przy 2θ równych $35,611^\circ$ oraz $36,414^\circ$. Wartości te odbiegają od spodziewanej wartości zaczerpniętej z literatury dla czystego AlN wynoszącej $36,06^\circ$ [387]. Sugeruje to, że związek krystaliczny znajdujący się na interfejsie należy traktować jako AlN:O . Taka interpretacja krzywej dyfrakcyjnej jest zgodna z wynikami analizy EELS. Na podstawie dopasowania krzywych Gaussa do danych doświadczalnych uzyskaliśmy grubości tych dwóch typów krystalitów o różnej stałej sieci. Są one równe odpowiednio 2.1 nm oraz 5.8 nm. Analiza wielu obrazów TEM dla różnych miejsc na próbce wskazuje na zmienność grubości warstwy AlN:O wzdłuż interfejsu, co świadczy o jej niejednorodności. Z kolei pomiar XRD obejmuje znacznie większy obszar próbki ($\sim\text{mm}^2$) i rejestruje sygnał pochodzący od wielu krystalitów o zróżnicowanych grubościach. Pomimo tej różnicy w skali przestrzennej otrzymane oszacowania grubości pozostają zgodne co do rzędu wielkości dla obu technik.

Pik z maksimum około $26,7^\circ$ odpowiada refleksowi (0001) warstwy BN [388]. Dokładniejszy skan i analiza zaprezentowane na Rys. 4.4d) ukazują obecność trzech składowych z maksimami w $26,398^\circ$, $26,668^\circ$ oraz $26,731^\circ$. Wartości te odpowiadają odległościom międzypłaszczyznowym d_{0001} równym odpowiednio 3.38 Å, 3.34 Å oraz 3.34 Å. Wartości te są zgodne z oczekiwanym parametrem sieci w kierunku osi c dla BN [388]. Składowa przesunięta w stronę niższych kątów jest często interpretowana w literaturze jako faza nieidealnie zorientowana lub turbostratyczna warstwowego azotku boru [306,327].

W przeciwieństwie do sugerowanego w literaturze pojawienia się AlN:O na interfejsie obecność grafitowego azotku węgla w strukturach azotku boru hodowanego

metodą MOVPE pozostaje zagadnieniem nigdy nie dyskutowanym. W naszych badaniach podjęliśmy próbę zweryfikowania tej możliwości, ponieważ istnienie g-C₃N₄ tuż pod warstwą azotku boru może odgrywać istotną rolę. Może być on bowiem podczas wzrostu epitaksjalnego pomostem między klasycznymi, trójwymiarowymi materiałami o wiązaniach typu *sp*³ a warstwowym azotkiem o hybrydyzacji *sp*². Innymi słowy, materiał ten może stanowić swoisty bufor strukturalny i chemiczny, ułatwiający reorganizację wiązań oraz zmianę geometrii sieci krystalicznej na interfejsie. Dlatego w celu potwierdzenia natury warstwy bogatej w węgiel obecnej na interfejsie przeprowadziliśmy serię eksperymentów uzupełniających.



Rys. 4.5 Charakteryzacja warstwy bogatej w węgiel znajdującej się na interfejsie. a), d) Obrazy HRTEM interfejsu. b), e) Wynik szybkiej transformaty Fouriera (FFT) obszaru zaznaczonego miętową ramką odpowiednio z obrazków a) i d). c), f) Odfiltrowany sygnał z tego samego obszaru. Panele a)-c) dotyczą próbki BN^{52nm}, podczas gdy panele d)-f) dotyczą próbki BN^{8nm}.

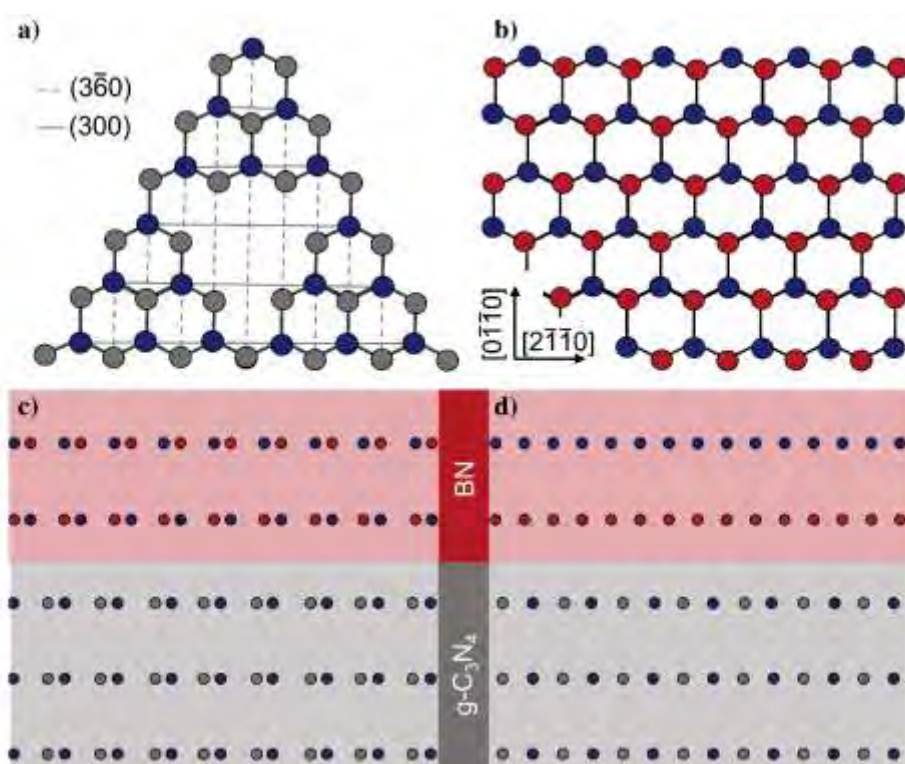
Na Rys. 4.5 prezentujemy obraz HRTEM interfejsu w próbce BN^{52nm}. W obszarze bogatym w węgiel można zauważyć słabo widoczne pionowe linie. W celu ich analizy wykonaliśmy szybką transformatę Fouriera (FFT) w obszarze ograniczonym przez miętową ramkę, w którym struktury te są obecne. Jej wynik prezentujemy na Rys. 4.5b), gdzie można zobaczyć dwa wyraźne maksima zaznaczone miętowymi okręgami.

Następnie zastosowaliśmy odwrotną transformatę Fouriera, filtrując obraz tak, aby wyodrębnić struktury odpowiedzialne za wskazane składowe w przestrzeni odwrotnej. Otrzymany wynik przedstawiamy na Rys. 4.5c). Po wykonaniu opisanej procedury filtrowania obrazu pionowe pasy stają się wyraźnie widoczne. Wyznaczona odległość międzypłaszczyznowa wynosi $2,1(1) \text{ \AA}$, co jest zgodne z wartością dla płaszczyzn atomowych (300) g-C₃N₄, dla których $d_{300} = 2,25 \text{ \AA}$ [389]. Należy zaznaczyć, że struktury pionowych pasów obserwujemy stosunkowo rzadko. Wiąże się to z omawianą wcześniej częściową amorfizacją interfejsu wywołaną powstawaniem zmarszczek podczas chłodzenia po zakończonym procesie wzrostu. Niemniej jednak podobne cechy strukturalne zarejestrowaliśmy również w innych próbkach.

Na Rys. 4.5d) przedstawiamy reprezentatywne wyniki HRTEM dla próbki BN^{8nm}. Obraz pokazany na Rys. 4.5d) został otrzymany na lamelce przygotowanej po obróceniu próbki o 90° względem wcześniej prezentowanych lamelek obrazowanych w TEM. W tej konfiguracji obserwujemy płaszczyznę a ($2\bar{1}\bar{1}0$) podłoża Al₂O₃ oraz płaszczyznę m ($01\bar{1}0$) warstwy BN. W związku z tym, zgodnie opisem zawartym w rozdziale 3.4.2, nie obserwujemy struktur atomowych a jedynie poziome pasy dla warstwy BN. Analiza FFT dla tej próbki ujawniła obecność pionowych pasów o okresie $1,3(1) \text{ \AA}$, co odpowiada płaszczyznom ($3\bar{6}0$) w g-C₃N₄, dla których $d_{(3\bar{6}0)} = 1.30 \text{ \AA}$ [389].

Na podstawie dwóch obróconych względem siebie o 90° rzutów pionowych pasów możemy określić ułożenie kolejnych materiałów na interfejsie: Al₂O₃ ($01\bar{1}0$) || g-C₃N₄ (300) || BN ($2\bar{1}\bar{1}0$) (Rys. 4.5a)) oraz Al₂O₃ ($2\bar{1}\bar{1}0$) || g-C₃N₄ ($3\bar{6}0$) || BN ($01\bar{1}0$) (Rys. 4.5d)). Wyznaczone z Rys. 4.5 odległości międzypłaszczyznowe dla BN wynoszą $d_{01\bar{1}0} = 2.2(1) \text{ \AA}$ oraz $d_{2\bar{1}\bar{1}0} = 1.3(1) \text{ \AA}$, pozostają w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi [65,390], co dodatkowo potwierdza poprawność identyfikacji obserwowanych struktur. Na Rys. 4.6 przedstawiamy schematyczne zestawienie struktur krystalicznych g-C₃N₄ oraz BN wraz z ich wzajemnym ułożeniem krystalograficznym wynikającym z przeprowadzonych analiz danych eksperymentalnych. Można zauważyć bardzo dobre dopasowanie obu sieci krystalicznych na interfejsie. Taka zgodność

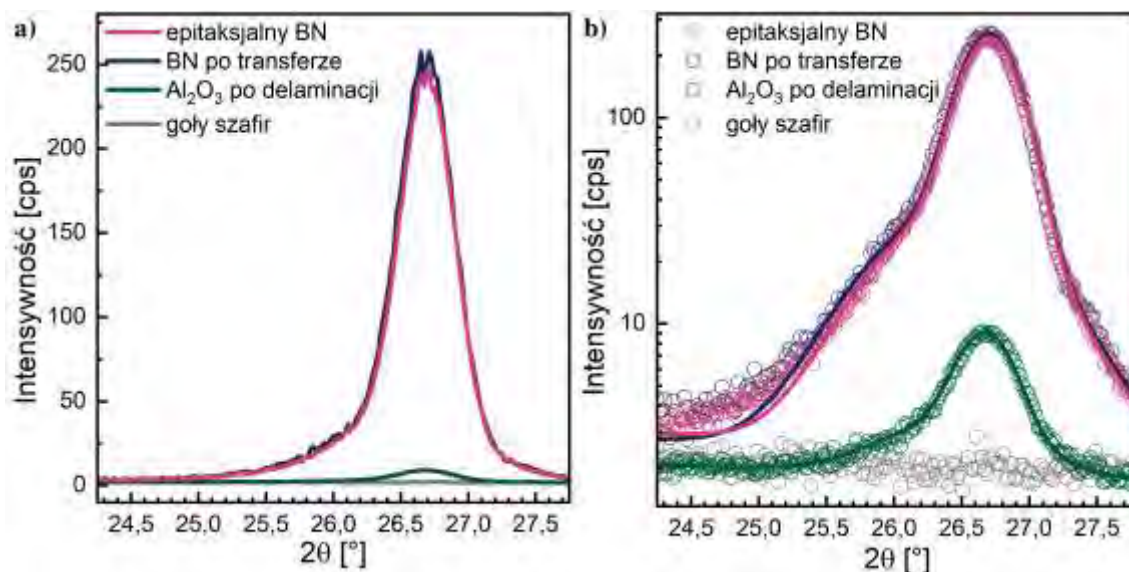
orientacji wskazuje, że warstwa bogata w węgiel pełni kluczową rolę w pośredniczeniu w przejściu pomiędzy trójwymiarowym układem podłoża a dwuwymiarową, warstwową strukturą azotku boru. Charakterystyczna budowa $g\text{-C}_3\text{N}_4$, oparta na heksagonalnych pierścieniach z okresowo występującymi w sieci pustymi przestrzeniami, sprzyja elastycznemu dopasowaniu parametrów sieci do sąsiadujących warstw BN oraz AlN:O . W konsekwencji materiał ten może działać jako efektywne medium przekazujące informację o orientacji krystalograficznej z podłoża aż do hodowanej warstwy BN, jednocześnie stabilizując jej uporządkowanie już na wczesnym etapie wzrostu.



Rys. 4.6 Schematyczne przedstawienie ułożenia krystalicznego azotku boru i grafitowego azotku węgla. Czerwone, granatowe i szare kółka symbolizują odpowiednio bor, azot i węgiel. a) Monowarstwa kryształu $g\text{-C}_3\text{N}_4$ z liniami wskazującymi na płaszczyzny krystalograficzne $(3\bar{6}0)$ (linia przerywana) i (300) (linia ciągła). b) Monowarstwa kryształu BN. c) i d) rzut z boku na płaszczyzny krystalograficzne odpowiednio a i m. Wzajemne ułożenie krystalograficzne obu materiałów zostało wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych.

Ponieważ parametry sieci warstwy bogatej w węgiel wyznaczone na podstawie obrazów HRTEM nieco odbiegały od wartości literaturowych oczekiwanych dla $g\text{-C}_3\text{N}_4$, zdecydowaliśmy się zastosować dodatkowe techniki eksperymentalne służące identyfikacji tworzącego ją związku. W tym celu oddzieliliśmy warstwę BN od podłoża

zgodnie z wypracowaną wcześniej procedurą delaminacji opisaną w Ref. [362], a następnie przenieśliśmy ją na nowe podłoże Al_2O_3 . Na Rys. 4.7 przedstawiamy skany $2\theta/\omega$ dla warstwy przed delaminacją, po delaminacji, podłoża pozostałego po delaminacji oraz podłoża szafirowego, na które została przeniesiona warstwa. Jak można zauważyć, charakterystyczny pik z maksimum około 27° odpowiadający refleksowi (000/) BN jest ledwo widoczny na pierwotnym podłożu po zdjęciu z niego warstwy. Pozostały sygnał dyfrakcyjny o bardzo małej intensywności najprawdopodobniej pochodzi od niewielkich płatków materiału pozostających przy krawędziach próbki. Należy podkreślić, że zastosowana w pomiarze wiązka promieniowania rentgenowskiego o prostokątnym kształcie ($\sim 2 \times 10$ mm) obejmowała całą powierzchnię próbki. W związku z tym podczas pomiaru rejestrowany był wkład nawet śladowych pozostałości krystalicznych, jak ma to miejsce w tym przypadku. Aby zbadać różnice w kształtach poszczególnych krzywych eksperymentalnych, dopasowaliśmy do nich po dwie krzywe Gaussa. Widać bowiem, że krzywe złożone są z dwóch składowych. Zestaw dopasowanych parametrów prezentujemy w Tab. 4.1. Istotne jest to, że wartości położenia pików oraz ich szerokości połówkowe, które wynikają ze stałych sieci oraz grubości krystalitu pozostały w prawie bez zmian. Został zatem zachowany ten sam kształt, a jedynej zmianie uległa intensywność pików. Istotne zmniejszenie intensywności pików dla podłoża pozostałego po delaminacji wskazuje na wyraźny spadek pokrycia powierzchni materiałem, a nie na częściowe rozdzielanie warstw atomowych. Z drugiej strony przeniesiona warstwa zachowała swoje stałą sieci oraz grubość, co potwierdza jej całkowite oddzielenie od pierwotnego podłoża i transfer na nowe podłoże, odsłaniając tym samym powierzchnię interfejsu.



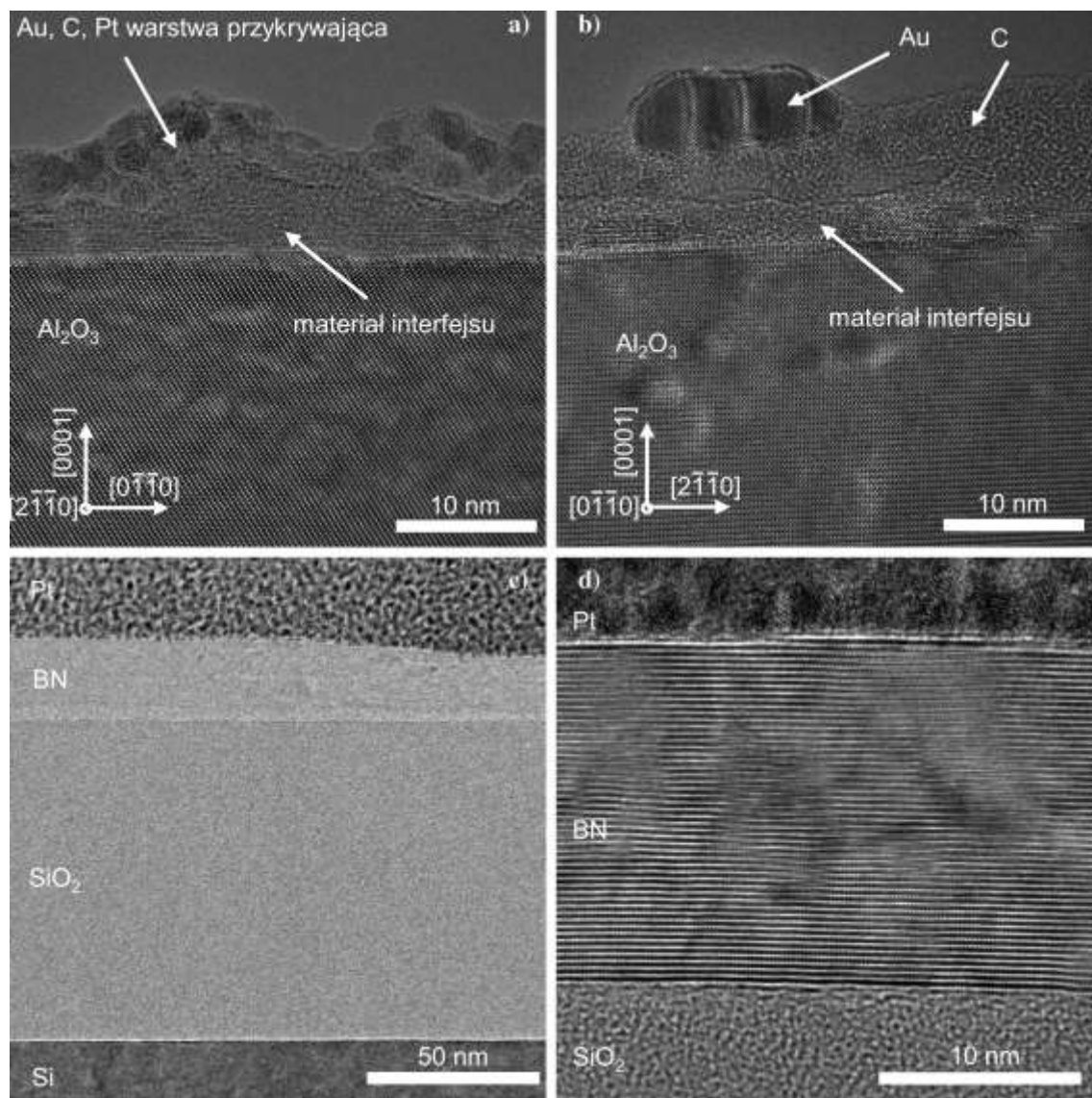
Rys. 4.7 Skan $2\theta/\omega$ dla warstwy $\text{BN}^{20\text{nm}}$ w stanie po wyhodowaniu (różowy), tej samej warstwy po transferze na nowe podłoże Al_2O_3 (granatowy), podłoże po delaminacji (zielony), goły szafir jako referencja (szary). a) i b) przedstawiają te same dane odpowiednio w skali liniowej oraz w skali półlogarytmicznej. Kółka na b) odpowiadają zmierzonym wartościom podczas gdy linie dopasowanym krzywym.

Tab. 4.1 Parametry dopasowania krzywych Gaussa do danych zawartych na Rys. 4.7. Górny i dolny wiersz odpowiada parametrom odpowiednio dla pierwszej i drugiej składowej odtwarzającej dane eksperymentalne. Parametry $2\theta_B$, FWHM odpowiadają odpowiednio położeniu pików, jego szerokości połówkowej. Z kolei d_{000l} oraz D_{BN} odnoszą się do wyznaczonych na podstawie dopasowanych parametrów odpowiednio odległości międzypłaszczyznowych oraz grubości krystalitu o danej stałej sieci.

Próbka	$2\theta_B$ [°]	FWHM [°]	d_{000l} [Å]	D_{BN} [nm]
$\text{BN}^{20\text{nm}}$	26,486	1,26	3,37	6,5
	26,711	0,46	3,34	17,8
przeniesiona $\text{BN}^{20\text{nm}}$	26,461	1,32	3,37	6,2
	26,707	0,47	3,34	17,4
Al_2O_3 po delaminacji	26,441	1,17	3,37	7,0
	26,678	0,46	3,34	17,8

Aby upewnić się, że na podłożu po delaminacji nie ma azotku boru oraz pozostała na nim warstwa buforowa, wykonaliśmy pomiary TEM. Wyniki prezentujemy na Rys. 4.8, z których wynika, że warstwa BN została całkowicie odklejona z podłoża, co jest zgodne z interpretacją wyników XRD. Co istotne, na powierzchni podłoża zostały śladowe ilości

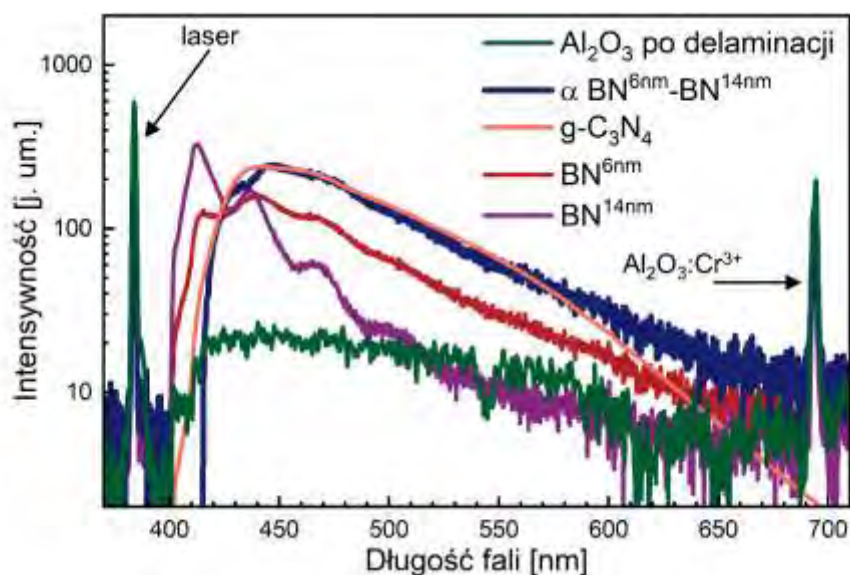
warstwy z interfejsu między BN i Al_2O_3 . Z kolei warstwa azotku boru odkleiła się z dużą precyzją. Dzięki temu po przeniesieniu tworzy atomowo gładką granicę z nowym podłożem.



Rys. 4.8 Obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej próbek po delaminacji. a) i b) Podłoże po delaminacji. Lamelki zostały przygotowane dla różnych, przekręconych względem siebie o 90° orientacji podłoża. Nad warstwą buforową widoczne są warstwy amorficznego węgla, złota oraz platyny użyte podczas procesu przygotowywania lamelki. c) i d) Warstwa azotku boru przeniesiona na Si/SiO₂ dla dwóch różnych powiększeń.

Chcąc dowiedzieć się więcej na temat charakterystyki materiału pozostałego na powierzchni podłoża po delaminacji, wykonaliśmy pomiary fotoluminescencji. Jak można zauważyć na Rys. 4.9, mimo usunięcia warstwy azotku boru wciąż obecny jest słaby sygnał fotoluminescencji. To szerokie widmo wykazuje bardzo duże podobieństwo

do widma zarejestrowanego na chemicznie zsyntetyzowanym proszku g-C₃N₄, który zastosowaliśmy w naszych badaniach jako referencja. Oba widma charakteryzują się mocno asymetrycznym kształtem z szybko narastającym zboczem około 410 nm i maksimum w okolicy 440 nm. Po przejściu przez maksimum intensywność obu krzywych powoli spada przez duży zakres długości fal aż do 650 nm. Zbieżność tych cech spektralnych stanowi kolejny argument przemawiający za tym, że warstwa bogata w węgiel obecna na interfejsie składa się z g-C₃N₄. Należy przy tym podkreślić, że podczas procesu delaminacji warstwa ta ulega częściowej degradacji, a na powierzchni podłoża pozostają jedynie jej resztki, co pokazaliśmy na Rys. 4.8.



Rys. 4.9 Widma fotoluminescencji dla badanych próbek: podłoże po delaminacji (zielony), referencyjny g-C₃N₄ (łososiowy), BN^{6nm} (czerwony), BN^{14nm} (fioletowy), różnica sygnałów między próbkami BN^{6nm} i BN^{14nm} (granatowy).

W celu dalszej weryfikacji natury warstwy na interfejsie wybraliśmy dwie próbki, które różnią się przede wszystkim grubością warstwy międzyfazowej. Są to BN^{6nm} oraz BN^{14nm}. Widma dla tych próbek otrzymane przy pobudzaniu laserem o długości fali 384 nm przedstawiamy na Rys. 4.9. Energia pobudzania została dobrana rezonansowo z linią zerofononową defektu C380 obserwowanego w azotku boru [348]. Użyty w układzie filtr długoprzepustowy umożliwia transmisję światła o fali dłuższej niż 400 nm. W związku z tym widmo zawiera jedynie drugą, trzecią i czwartą replikę fononową defektu C380, które przypadają odpowiednio na 412 nm, 437 nm i 468 nm.

Oprócz tego widoczny jest pik od jonów chromu w podłożu szafirowym. Obserwowane widma są splotem luminescencji pochodzącej z warstwy azotku boru oraz z interfejsu. Istotną różnicą między tymi dwoma próbkami jest grubość warstwy azotku boru, co wpływa na stosunek poszczególnych wkładów poszczególnych materiałów do obserwowanego widma. Możemy zatem zapisać:

$$PL(BN^{6nm}) = \alpha_6 PL(BN) + PL(\text{interfejs}), \quad (4.1)$$

$$PL(BN^{14nm}) = \alpha_{14} PL(BN) + PL(\text{interfejs}) \quad (4.2)$$

gdzie α_6 i α_{14} odnoszą się do czynnika skalującego związanego z grubością warstwy. Aby otrzymać wkład sygnału pochodzącego jedynie od interfejsu, wprowadzamy czynnik skalujący $\alpha = \alpha_{14}/\alpha_6$. Wtedy po odjęciu stronami wyrażeń (4.1) i (4.2), otrzymujemy:

$$PL(\text{interfejs}) = \alpha PL(BN^{6nm}) - PL(BN^{14nm}). \quad (4.3)$$

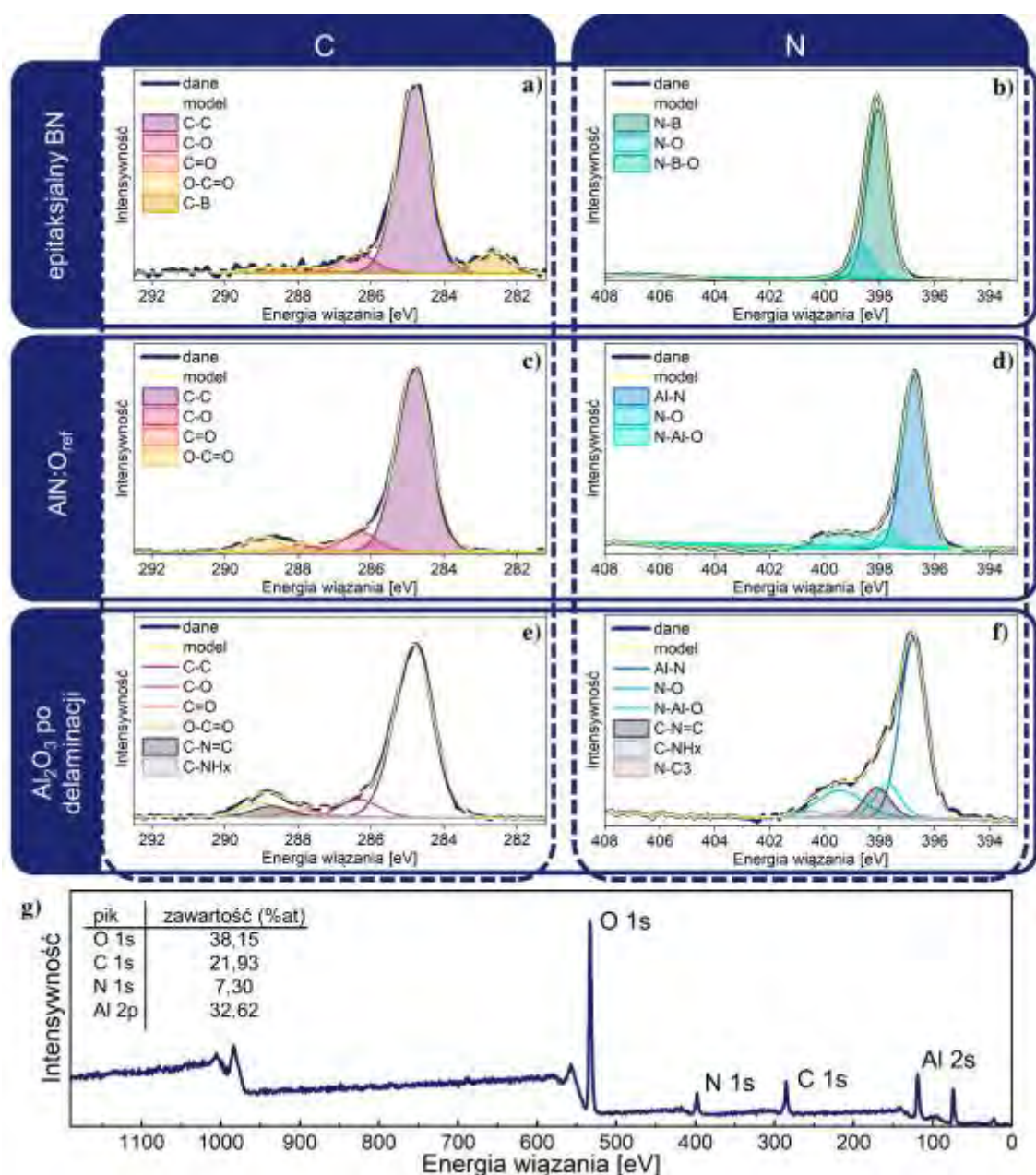
Wynik działania (4.3) przedstawiamy na Rys. 4.9. Otrzymane widmo charakteryzuje się bardzo szerokim pasmem rozciągającym się w zakresie 420-600 nm i swoim kształtem przypomina widmo dla referencyjnego proszku g-C₃N₄ w jeszcze większym stopniu niż widmo zmierzone na podłożu po delaminacji.

Zastosowane w omawianej analizie podejście miało na celu wyodrębnienie dodatkowych składowych fotoluminescencji, które nie pochodzą ani od podłoża szafirowego, ani od samej warstwy BN, lecz wynikają z proporcjonalnie różnej ilości materiału na interfejsie dla obu próbek. Z tego względu przeprowadzona analiza ma charakter jakościowy, a nie ilościowy. Otrzymane widmo różnicowe ujawnia charakterystyczny kształt fotoluminescencji warstwy na interfejsie w stanie po wzroście bez dodatkowego zniszczenia jej podczas procesu delaminacji. Otrzymany kształt w sposób jednoznaczny przypomina widmo referencyjnego g-C₃N₄. Stanowi to kolejne, niezależne potwierdzenie składu chemicznego interfejsu.

W kolejnym kroku badań nad interfejsem wykonaliśmy pomiary spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X na próbce BN^{20nm}. Spektroskopia XPS jest uznaną techniką analizy powierzchniowej, a jej wysoka czułość na kilka nanometrów

w głąb materiału stanowi jednocześnie zaletę i ograniczenie. W przypadku próbek wprowadzanych do komory pomiarowej bezpośrednio z atmosfery praktycznie niemożliwe jest uniknięcie obecności naturalnych zanieczyszczeń powierzchniowych określanych. Są to przede wszystkim różnego rodzaju związki węgla. W naszym przypadku ma to szczególne znaczenie, ponieważ analizowany układ zawiera węgiel jako potencjalny składnik warstwy na interfejsie. Z tego powodu zadaliśmy o odpowiedni dobór próbek do badań. W szczególności wspomniana próbka BN^{20nm} została zdelaminowana jedynie z części powierzchni. Dzięki temu na powierzchni tej samej próbki otrzymaliśmy obszary z warstwą oraz z odsłoniętym interfejsem. Oba te obszary zostały w dokładnie takim samym stopniu narażone na odłożenie się zanieczyszczeń węglowych na powierzchni. Daje to możliwość stosunkowo wiarygodnej analizy porównawczej. W analizie uwzględniliśmy obecność zanieczyszczeń węglowych zgodnie z podejściem szeroko dyskutowanym w literaturze przez grupę Biesingera [391–393]. Ze względu na to, że na interfejsie oprócz warstwy bogatej w węgiel próbki zawierają również część krystalicznego AlN:O, wyhodowaliśmy przy użyciu MOVPE próbkę referencyjną zawierającą grubą warstwę tego materiału (około 70 nm) bez późniejszego hodowania na niej warstwy azotku boru. W dalszej części będziemy ją nazywać AlN:O_{ref}. Wyniki XPS dla wszystkich omawianych w tej części próbek przedstawiamy na Rys. 4.10.

Dla próbki BN^{20nm} w stanie po wzroście (ang. as-grown, dalej będziemy ją nazywać próbką epitaksjalną) oraz referencyjnej próbki AlN:O_{ref} w zakresie pików C 1s obserwujemy złożone widma (Rys. 4.10a, c)). W pierwszym etapie analizy danych zastosowaliśmy model dopasowania uwzględniający standardowe składowe przypisywane zanieczyszczeniom węglowym na powierzchni: C-C, C-O, C=O, O-C=O. W przypadku próbki epitaksjalnej konieczne było również dodanie składowej C-B, która może wynikać z obecności popularnych defektów węglowych, np. omawianego wcześniej C380 [348]. Następnie dopasowany model dla zanieczyszczeń węglowych przenieśliśmy do analizy danych dla podłoża po delaminacji. W związku z tym rozszerzyliśmy dopasowanie o dodatkowe składowe, które można przypisać wiązaniom



Rys. 4.10 Wynik spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X dla analizowanych próbek. Widma szczegółowe zakresu wokół pików C 1s dla a) epitaksjalnego BN^{20nm}, c) AlN:O_{ref}, e) podłoża po delaminacji warstwy BN^{20nm}. Widma szczegółowe zakresu wokół pików N 1s dla b) epitaksjalnego BN^{20nm}, d) AlN:O_{ref}, f) podłoża po delaminacji warstwy BN^{20nm}. g) Widmo przeglądowe w szerokim zakresie zmierzone na podłożu po delaminacji warstwy BN^{20nm}. Wstawka pokazuje wynikające z widma wkłady poszczególnych pików do całościowego widma odzwierciedlające skład pierwiastkowy mierzonej objętości.

C-N=C (288,7 eV) oraz C-NH_x (287,0 eV), raportowanym w literaturze dla g-C₃N₄ oraz pochodnych triazynowych [394,395]. Dopiero uwzględnienie tych komponentów pozwoliło na wiarygodne odwzorowanie krzywych eksperymentalnych.

Równolegle przeanalizowaliśmy również zakres wokół pików charakterystycznych dla N 1s. Widmo dla próbki epitaksjalnej BN^{20nm} (Rys. 4.10b)) ma charakterystyczne położenie i kształt odpowiadający wiązaniu B-N typowemu dla azotku boru [396]. Z kolei dla próbki referencyjnej AlN:O_{ref} otrzymaliśmy widmo, w którym oprócz dominującej składowej odpowiadającej wiązaniu Al-N obecne są również stosunkowo intensywne wkłady związane z O-Al-N oraz N-O (Rys. 4.10d)) [397,398]. Ten sam model zaczerpnięty z analizy dla AlN:O_{ref} przenieśliśmy do analizy podłoża po delaminacji. Jednak także w tym przypadku nie był on wystarczający do pełnego opisu danych eksperymentalnych, co można zauważyć na Rys. 4.10f). Dopiero dodanie i optymalizacja składowych C-N=C (398,0 eV), N-C₃ (399,3 eV), C-NH_x (400,5 eV) przewidywanych dla g-C₃N₄ [394] umożliwiły poprawne odtworzenie zarejestrowanego widma.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że w przypadku podłoża po delaminacji konieczne jest dodanie składowych charakterystycznych dla g-C₃N₄ zarówno dla pików C 1s jak i N 1s. Ze względu na ilościowy charakter informacji otrzymywanych z widm XPS możliwe jest zweryfikowanie spójności danych dla obu tych pików. Aby to zrobić, należy przyjrzeć się widmu przeglądowemu zawartemu na Rys. 4.10g). Na jego podstawie możliwe jest określenie składu pierwiastkowego analizowanej objętości materiału. Z przedstawionego widma wynika, że zawartość całkowitego węgla wynosi 21,93 %at oraz azotu 7,30 %at. Z kolei z widm szczegółowych możemy oszacować wkład składowych przypisanych przez nas do g-C₃N₄ zarówno dla pików węglowego C 1s jak również azotowego N 1s. Byłoby to odpowiednio 5,5% oraz 30%. Wartości te możemy odnieść do całkowitych zawartości odpowiednich pierwiastków. Wtedy z analizy wkładu węglowego otrzymalibyśmy, że g-C₃N₄ stanowi 1,2% całkowitego sygnału, a w przypadku analizy wkładu azotowego otrzymana wartość wynosi 1,1%. Zatem zsumowanie komponentów przypisanych do g-C₃N₄ w zakresach C 1s oraz N 1s oraz odniesienie ich do całkowitej zawartości danego pierwiastka określonej na podstawie widma przeglądowego prowadzi do zbliżonych wartości. Zbieżność tych wyników stanowi dodatkowe potwierdzenie, że w analizowanej warstwie na interfejsie rzeczywiście rejestrujemy obecność g-C₃N₄.

Wykazanie, że interfejs między podłożem szafirowym a warstwą azotku boru rzeczywiście składa się z $g\text{-C}_3\text{N}_4$, wymagało od nas znacznego wysiłku eksperymentalnego oraz wieloaspektowej analizy wyników. Jak pokazaliśmy wcześniej, warstwa ta odgrywa kluczową rolę w przenoszeniu informacji o orientacji krystalograficznej z podłoża na warstwę dwuwymiarowego BN oraz w umożliwieniu przejścia pomiędzy układem trójwymiarowym a warstwowym. Powstaje jednak pytanie, w jaki sposób materiał trudny do jednoznacznej obserwacji w wielu technikach, w tym w HRTEM, może wywierać tak istotny wpływ na strukturę całego układu. Odpowiedzi należy szukać w warunkach wzrostu oraz w mechanizmach zachodzących na interfejsie w wysokiej temperaturze.

Proces wzrostu prowadzony jest w temperaturze 1300-1400 °C. W tych warunkach wodór obecny w reaktorze jest zdolny do trawienia podłoża Al_2O_3 , co umożliwia ucieczkę tlenu ze struktury krystalicznej podłoża [399]. W obecności amoniaku prowadzi to do formowania się krystalicznej warstwy $\text{AlN}:\text{O}$ powstającej z rozkładającego się podłoża. Jednocześnie interfejs ekspozycyjny jest na działanie trietyloboru – prekursora boru. Cząsteczka TEB zawiera sześć atomów węgla przypadających na jeden atom boru, a jej piroliza w wysokiej temperaturze prowadzi do generacji wolnych adatomów boru oraz węgla. W konsekwencji w obszarze przy powierzchni podłoża tworzy się środowisko bogate w węgiel. W warunkach tych węgiel charakteryzuje się wysoką ruchliwością, dzięki czemu może łatwo dyfundować po powierzchni rosnącej warstwy BN oraz w mniejszym stopniu pomiędzy sąsiednimi warstwami atomowymi [400]. Jednocześnie jego wbudowywanie do sieci $sp^2\text{-BN}$ jest energetycznie niekorzystne [401,402]. W konsekwencji atomy węgla migrują aż do momentu desorpcji z powierzchni lub akumulacji w obszarach o podwyższonej koncentracji defektów, które powstają na skutek trawienia podłoża oraz formowania się warstwy $\text{AlN}:\text{O}$. W tych miejscach węgiel może reagować z azotem, prowadząc do powstania $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Struktura krystaliczna $g\text{-C}_3\text{N}_4$, której monowarstwa atomowa zawiera periodyczne pory (Rys. 4.6a)), sprzyja dalszym procesom zachodzącym na interfejsie. Obecność tych

wolnych przestrzeni wewnątrz porów umożliwia dyfuzję małych cząsteczek amoniaku w kierunku warstwy AlN:O. Dzięki temu obie fazy ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ i AlN:O) mogą rozwijać się równolegle. W miarę wzrostu grubości warstwy $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dochodzi do stopniowej pasywacji AlN:O. Z kolei rosnąca powyżej warstwa BN zaczyna pasywować $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Wraz z dalszym wzrostem BN i koalescencją ziaren dostęp adatomów węgla i azotu do interfejsu staje się coraz bardziej ograniczony. W konsekwencji po osiągnięciu przez warstwę BN odpowiedniej ciągłości i grubości formowanie obu materiałów na interfejsie ustaje. Jest to zgodne z obserwacją, że grubość warstwy buforowej na interfejsie w przypadku warstw epitaksjalnych azotku boru na szafirze stabilizuje się w zakresie około 2-5 nm. Grubość ta jest niezależna od zastosowanych parametrów wzrostu.

Po zakończeniu wzrostu w wysokiej temperaturze układ jest schładzany do temperatury pokojowej. Ze względu na różnicę w wartościach współczynników rozszerzalności termicznej pomiędzy podłożem Al_2O_3 a warstwą BN, warstwa epitaksjalna ulega naprężeniom podczas chłodzenia, co prowadzi do powstawania zmarszczek [350,353,403]. Naprężenia te wpływają nie tylko na BN, lecz również na warstwę $\text{g-C}_3\text{N}_4$ znajdującą się na interfejsie. Naprężenia mechaniczne, w połączeniu z wysoką sztywnością BN, sprzyjają zrywaniu wiązań i deformacjom strukturalnym w warstwie $\text{g-C}_3\text{N}_4$, prowadząc do pogorszenia krystaliczności i częściowej amorfizacji. W rezultacie obraz interfejsu obserwowany w HRTEM nie odzwierciedla struktury obecnej podczas wzrostu, lecz konfigurację zmodyfikowaną w wyniku procesów zachodzących podczas chłodzenia. Ta zmiana struktury wyjaśnia, dlaczego bezpośrednia obserwacja warstwy na interfejsie, która jest kluczowa dla zrozumienia wzrostu 2D w procesie MOVPE na konwencjonalnych podłożach, przez wiele lat pozostawała tak trudna.

Warto zwrócić uwagę, że $\text{g-C}_3\text{N}_4$ jest materiałem szeroko badanym w kontekście zastosowań dla zrównoważonej energetyki [404,405]. Najczęściej otrzymuje się go z melaminy z wykorzystaniem technik takich jak termiczna kondensacja, wysokotemperaturowa kalcynacja czy chemiczne osadzanie z fazy gazowej, przy czym

typowe temperatury syntezy mieszczą się w zakresie 500–600 °C [406–408]. W związku z tym naturalnie pojawia się pytanie, czy g-C₃N₄ może powstawać również w naszym układzie MOVPE, pracującym w znacznie wyższych temperaturach. Informacje o stabilności termicznej g-C₃N₄ pochodzą głównie z analiz termogravimetrycznych (TGA ang. Thermogravimetric Analysis), które wskazują stabilność tego związku do około 600–700 °C [405,409,410]. Granica ta może jednak zostać przesunięta, na przykład poprzez domieszkowanie borem, które wzmacnia wiązania B–N i poprawia zarówno stabilność, jak i przewodnictwo cieplne materiału [411]. Ponadto g-C₃N₄ zbudowany jest z komórek tri-s-triazynowych, których rozkład termiczny prowadzi do emisji takich cząsteczek jak HCN, NH₃ czy C₂N₂ [412,413]. Zatem obecność amoniaku w komorze reaktora może dodatkowo sprzyjać stabilizacji struktury w podwyższonej temperaturze. Dodatkowym czynnikiem stabilizującym jest również warstwa BN narastająca powyżej, ponieważ pasywuje ona g-C₃N₄ i ogranicza jego degradację termiczną.

MOVPE nie jest typową techniką syntezy g-C₃N₄, a TEB i NH₃ nie należą do standardowo stosowanych prekursorów dla tego materiału. Brakuje również systematycznych badań eksperymentalnych dotyczących stabilności g-C₃N₄ w atmosferze bogatej w amoniak przy temperaturach przekraczających 1000 °C. Niemniej jednak przedstawione wcześniej obserwacje sugerują, że w stosowanych przez nas warunkach wzrostu g-C₃N₄ nie ulega całkowitemu rozkładowi. Hipotezę tę wzmacniają nasze wyniki, potwierdzające obecność tego związku na interfejsie.

W praktyce wzrostu MOVPE często dąży się do eliminacji prekursorów zawierających węgiel w celu poprawy jakości krystalicznej BN [414–416]. Takie podejście motywowane jest chęcią ograniczenia wbudowywania się węgla, który jest jednym z najpopularniejszych składników defektów strukturalnych. Nasze wyniki pokazują jednak, że g-C₃N₄ może odgrywać kluczową rolę w procesie epitaksjalnego wzrostu azotku boru. W konsekwencji zastosowanie zawierającego węgiel TEB nie powinno być automatycznie wykluczane, gdyż może ono sprzyjać powstawaniu relacji epitaksjalnej pomiędzy podłożem a warstwą, co jest istotne dla uzyskania wysokiej

jakości, wielkopowierzchniowych warstw. Co więcej, obecność g-C₃N₄ na interfejsie może mieć również znaczenie funkcjonalne. Dzięki swoim właściwościom fotokatalitycznym materiał ten jest uznawany za obiecujący katalizator w procesie generacji wodoru poprzez rozszczepienie wody [417]. W literaturze wykazano już możliwość generacji wodoru na próbkach epitaksjalnych azotku boru otrzymanych metodą MOVPE [361,418]. Mimo że proces ten zachodził na interfejsie podłoże-BN, to potencjalna rola g-C₃N₄ nie była wówczas dostrzeżona. Nasze wyniki wnoszą nowe spojrzenie na interpretację tych zjawisk, sugerując, że epitaksjalny wzrost BN z warstwą g-C₃N₄ na interfejsie może stanowić interesującą platformę zarówno do generacji, jak i magazynowania wodoru.

Podsumowanie

Istotnym elementem wielkopowierzchniowych technik wzrostu półprzewodników jest wzrost epitaksjalny. Dlatego analiza wzrostu epitaksjalnego azotku boru na podłożu szafirowym jest pierwszym, istotnym krokiem w prowadzonych przez nas badaniach. Przeprowadzona analiza HRTEM wykazała, że choć warstwa BN nie rośnie bezpośrednio na Al₂O₃ i jest oddzielona warstwą buforową o kilkunanometrowej grubości, to mimo tego zachowuje dalekozasięgową relację epitaksjalną z podłożem krystalicznym. W oparciu o szereg komplementarnych technik eksperymentalnych takich jak HRTEM z analizą FFT, EELS, XRD, PL oraz XPS pokazaliśmy, że warstwa buforowa na interfejsie składa się z dwóch odrębnych materiałów: AlN:O, powstającego w wyniku reakcji Al₂O₃ z NH₃ w wysokiej temperaturze, oraz warstwowego g-C₃N₄. Odkrycie tej dotychczas nierozpoznanej, bogatej w węgiel warstwy stanowi kluczowy wynik niniejszej pracy. Charakterystyczna struktura krystaliczna tego materiału odgrywa zasadniczą rolę w przekazywaniu informacji o orientacji krystalograficznej z podłoża o wiązaniach typu sp³ do warstwowego materiału o hybrydyzacji sp². Wykazanie strukturalnej i funkcjonalnej roli g-C₃N₄ daje nową perspektywę dla zrozumienia mechanizmów epitaksji łączących układy trójwymiarowe z materiałami dwuwymiarowymi.

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacji: **J. Iwański***, W. Zajkowska-Pietrzak, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, M. Bilska, M. Strawski, M. Skompska, K. P. Korona, S. Kret, J. Binder, A. Wysmołek*, Unveiling graphitic carbon nitride in hexagonal boron nitride epitaxy on sapphire (2025) (w recenzji).

Podziękowania

W ramach tej części badań wykorzystaliśmy cały szereg technik badawczych, które dostarczyły wielu wyników, na podstawie których mogliśmy zbudować wiarygodną interpretację. Ta nie byłaby możliwa bez grona wspierających mnie ekspertek i ekspertów. Dlatego chciałbym bardzo serdecznie podziękować Wiktorii Zajkowskiej-Pietrzak za pomiary TEM, ich analizę i interpretację oraz wiele dyskusji na temat orientacji krystalicznej materiałów tworzących nasze próbki, Aleksandrze Dąbrowskiej za wyhodowanie próbek użytych w tych badaniach, Mateuszowi Tokarczykowi za pomiary SEM, XRD i analizę wyników dyfrakcji rentgenowskiej, Marcie Bilskiej za przygotowanie lametek do obrazowania w TEM, Marcinowi Strawskiemu za pomiary XPS wraz z analizą i interpretacją wyników, Magdalenie Skompskiej za syntezę i udostępnienie referencyjnego proszku g-C₃N₄, Krzysztofowi Koronie za pomiary PL, Sławomirowi Kretowi za udostępnienie infrastruktury TEM do przeprowadzenia pomiarów, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w pracę związany był z planowaniem i projektowaniem eksperymentów, koordynacją badań, delaminacją warstw azotku boru, interpretacją wyników i wyciąganiem wniosków prowadzących do finalnego odkrycia.

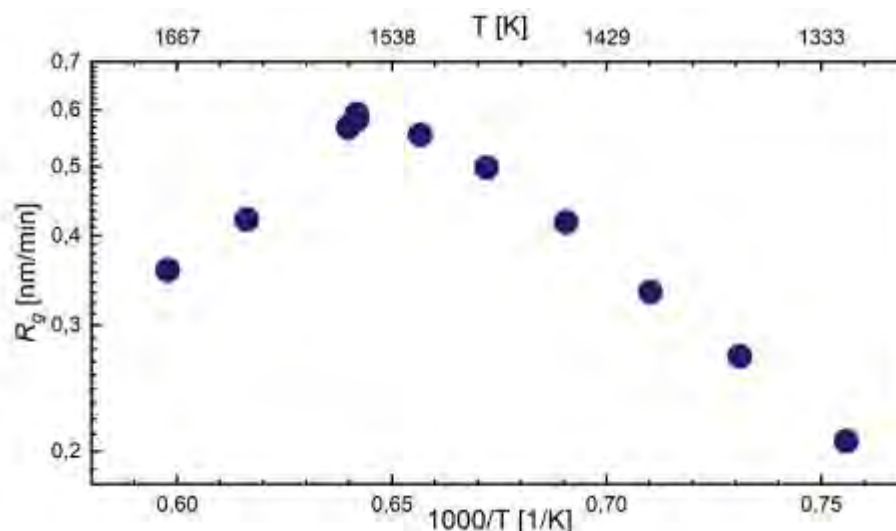
4.1. Mechanizm wzrostu w trybie FME

Na podstawie dotychczasowych prac przywołanych w rozdziale 2.3 wiemy, że wzrost w trybie CFG jest procesem samolimitującym i nie pozwala na otrzymywanie grubszych warstw epitaksjalnych dobrej jakości strukturalnej azotku boru. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie reżimu FME, podczas którego prekursorzy są

naprzemiennie wprowadzane do komory reaktora. Mimo sukcesów w otrzymywaniu relatywnie dobrej jakości strukturalnej azotku boru metodą FME lub CGM nikt do tej pory nie przedstawił pełnego opisu, który tłumaczyłby procesy zachodzące podczas tego rodzaju wzrostu. W niniejszym rozdziale podejmiemy próbę przedstawienia takiego opisu. W wyniku serii eksperymentów pokażemy, że w stosowanych w naszej grupie warunkach wzrostu sprzyjających powstawaniu dobrej jakości strukturalnej azotku boru wzrost wykazuje silne cechy zarówno wzrostu limitowanego kinetyką reakcji chemicznych jak również limitowanego transportem masy. Z opisu tych dwóch reżimów zawartych w rozdziale 2.1 wynika, że optymalną strategią wzrostu jest zastosowanie warunków wzrostu, które umożliwiają wzrost na pograniczu tych dwóch reżimów. Wydaje się, że odpowiada to naszej sytuacji. W dalszej części pokażemy, że prędkość wzrostu R_g może być opisana przez prosty iloczyn:

$$R_g = \Phi_{\text{TEB}} \cdot P_w, \quad (4.4)$$

gdzie Φ_{TEB} opisuje przepływ prekursora borowego i jest czynnikiem wprowadzającym reżim limitowany transportem masy. Z kolei P_w jest prawdopodobieństwem wbudowania się dostarczonego boru w sieć krystaliczną. Czynniki te są proporcjonalne do $\exp(-\beta \cdot c_{\text{V/III}})$, gdzie $c_{\text{V/III}}$ jest stosunkiem ilości prekursorów oraz β współczynnikiem liczbowym. Wyrażenie to prowadzi do reżimu limitowanego kinetyką reakcji na powierzchni podłoża. Proporcjonalność P_w do wyrażenia wykładniczego jest typowa dla reżimu kinetycznego i można ją uzasadnić poprzez analizę równań kinetycznych w omawianym wcześniej modelu Langmuira (rozdział 2.1).

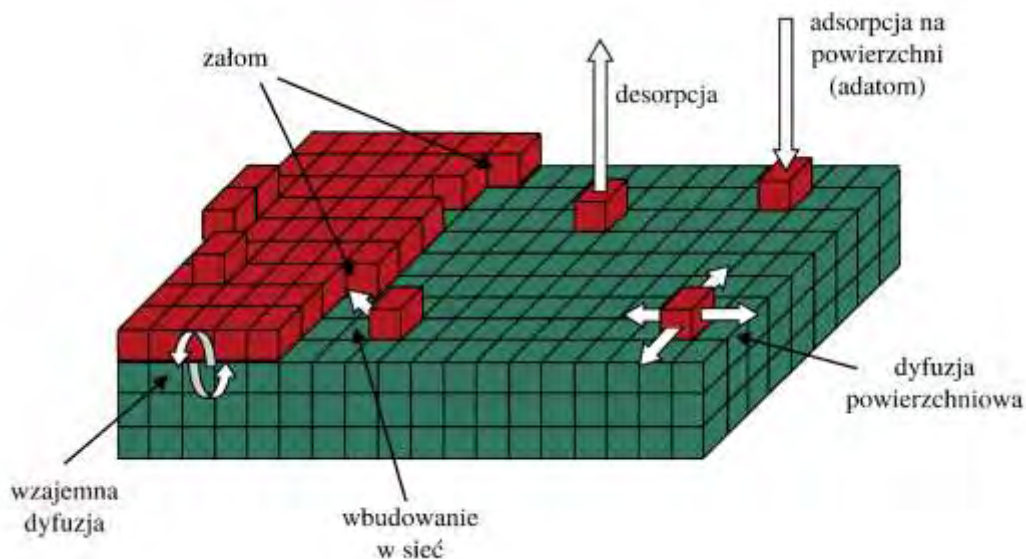


Rys. 4.11 Zależność prędkości wzrostu (skala logarytmiczna) od odwrotności temperatury dla serii próbek hodowanych w warunkach FME.

Pierwszym krokiem na drodze znalezienia czynnika limitującego wzrost jest zbadanie zależności prędkości wzrostu od temperatury wzrostu. W tym celu wyhodowaliśmy serię próbek, dla których warunki FME pozostały takie same, a jedyną różnicą między nimi była temperatura wzrostu zawierająca się w przedziale 1050 °C – 1400 °C. Prędkość wzrostu oszacowaliśmy na podstawie grubości otrzymanej z pomiarów FTIR oraz czasu wzrostu, który był taki sam dla wszystkich próbek (60 min).

Otrzymane dane przedstawiamy na Rys. 4.11 w analogiczny do tego dla typowej zależności przedstawionej na Rys. 2.1. Widzimy, że dla temperatur wzrostu poniżej 1250 °C prędkość wzrostu zwiększa się dynamicznie wraz z rosnącą temperaturą. Taka relacja jest typowa dla wzrostu limitowanego kinetyką reakcji. Jednakże dla temperatury około 1300 °C trend ten odwraca się. Takiego wyniku nie da się opisać poprzez standardowy model przywołany w rozdziale 2.1, dla którego spodziewalibyśmy się wypłaszczenia zależności dla wyższych temperatur (mniejszych wartości $1/T$). Zatem w naszym przypadku obserwacja odwrócenia zależności wskazuje, że inne czynniki muszą mieć większe znaczenie dla prędkości wzrostu w wyższych temperaturach. Jednocześnie wzrost w temperaturach powyżej 1300 °C jest kluczowy dla otrzymywania wysokiej jakości strukturalnej materiału. Wynika to z faktu, że temperatura topnienia azotku boru to około 2700 °C – 3000 °C [419–421]. Z kolei ogólna zasada we wzroście

epitaksjalnym sugeruje, że optymalną temperaturą do wzrostu jest około połowa temperatury topnienia. Zasada ta ma swoje uzasadnienie w prostym modelu, w którym atomy traktujemy jako sześciany tworzące kryształ. Wzrost temperatury powoduje dostarczanie energii i tym samym zrywanie połączeń między kolejnymi ścianami sześcianu. W przypadku wzrostu epitaksjalnego najbardziej aktywnymi miejscami wbudowania atomów zaadsorbowanych na powierzchni, tj. adatomów są załamania stopni atomowych (załom, ang. kink). Dla takich miejsc sześcienny (w tym uproszczonym modelu) adatom sąsiaduje z jednym sześciennym atomem pod spodem oraz dwoma w płaszczyźnie. Taka sytuacja prowadzi do wytworzenia trzech (z sześciu możliwych) połączeń ścian sześcianu. Na Rys. 4.12 przedstawiamy ilustrację uzupełniającą opisany uproszczony model wbudowywania się atomów w sieć krystaliczną. Chcąc zerwać wszystkie połączenia między atomami należy dostarczyć energię odpowiadającą temperaturze topnienia materiału. Zatem w takiej uproszczonej sytuacji, aby zachować połowę połączeń, należałoby obniżyć temperaturę również o połowę. Na tej podstawie można oczekiwać, że optymalną temperaturą dla epitaksjalnego wzrostu azotku boru jest ta z zakresu około 1350 °C – 1500 °C.



Rys. 4.12 Schematyczny i uproszczony model wbudowywania się kolejnych atomów w strukturę krystaliczną we wzroście epitaksjalnym.

Szukając przyczyn odwrócenia zależności $R_g(T)$, naszą uwagę skierowaliśmy w stronę podłoża szafirowego. W przypadku Al_2O_3 w temperaturach 1000 °C – 1400 °C dochodzi do zmiany rekonstrukcji powierzchni z (1×1) na (31×31)R9° [422,423]. Zmiana ta jest wynikiem ucieczki tlenu z materiału. To również pokazuje, że w temperaturach powyżej 1200 °C dochodzi do dekompozycji Al_2O_3 [424,425]. Co więcej, w temperaturach powyżej 1300 °C w czasie procesu MOVPE dochodzi do spadku odbicia obserwowanego w interferometrii procesowej oraz wytrawiania wgłębień w podłożu, co będzie dyskutowane w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. Wszystkie te elementy wskazują, że powierzchnia podłoża szafirowego ulega silnej degradacji w temperaturach potrzebnych do otrzymania wysokiej jakości warstw epitaksjalnych azotku boru. Jest to również najbardziej prawdopodobna przyczyna odwrócenia zależności na Rys. 4.11. Z tego powodu, chcąc badać mechanizm wzrostu dla optymalnych dla azotku boru temperatur wzrostu, dalsze badania w ramach tego rozdziału przeprowadziliśmy dla próbek hodowanych w warunkach CGM (łączony tryb wzrostu, ang. Combined Growth Mode). Przed rozpoczęciem wzrostu w wysokiej temperaturze hodowaliśmy przez 10 minut cienką warstwę buforową w warunkach CFG. Dopiero po zabezpieczeniu powierzchni szafiru zwiększaliśmy temperaturę do 1400 °C, dla której zachodził wzrost w warunkach FME. Dla wszystkich dyskutowanych próbek czas zmiany temperatury z 1300 °C do 1400 °C wynosił 8 minut, a pulsowanie rozpoczynało się po 3 minutach od rozpoczęcia zmiany temperatury.

W pierwszym kroku prowadzonych badań chcieliśmy przetestować słuszność zaproponowanej zależności prędkości wzrostu od przepływów prekursorów opisanej zależnością (4.4). W tym celu wyhodowaliśmy serię próbek, dla których jedynym zmiennym parametrem wzrostu był przepływ TEB. Poprzez zmianę przepływu prekursora borowego mogliśmy wpływać na wartość obu czynników równania (4.4). Równanie to można przekształcić do postaci liniowej:

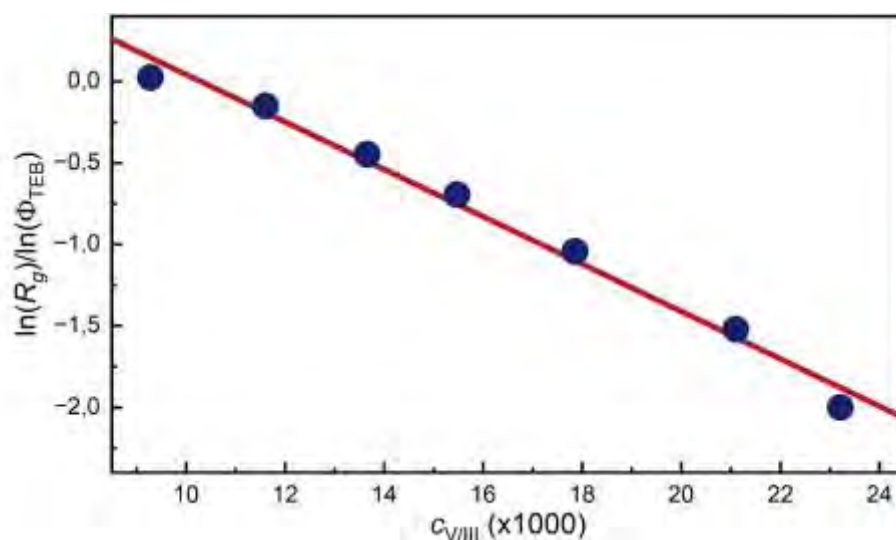
$$\ln(R_g)/\ln(\Phi_{\text{TEB}}) = -\beta c_{\text{V/III}}. \quad (4.5)$$

Prędkość wzrostu R_g wyznaczyliśmy na podstawie grubości d otrzymanej w wyniku dopasowania krzywej do widm FTIR oraz czasu wzrostu, który był taki sam dla wszystkich próbek. Z kolei do określenia stosunku przepływów $c_{V/III}$ skorzystaliśmy z wyrażenia

$$c_{V/III} = \frac{\Phi_{NH_3} \cdot t_{NH_3}}{\Phi_{TEB} \cdot t_{TEB}}, \quad (4.6)$$

gdzie t_{NH_3} i t_{TEB} są odpowiednio czasami pulsów amoniaku i TEB. Φ_{TEB} zostało wyznaczone zgodnie z równaniem (2.7). Z kolei Φ_{NH_3} wyznaczyliśmy jako przepływ zadany podczas wzrostu podzielony przez stałą gazową ($R = 22400$ ml/mol).

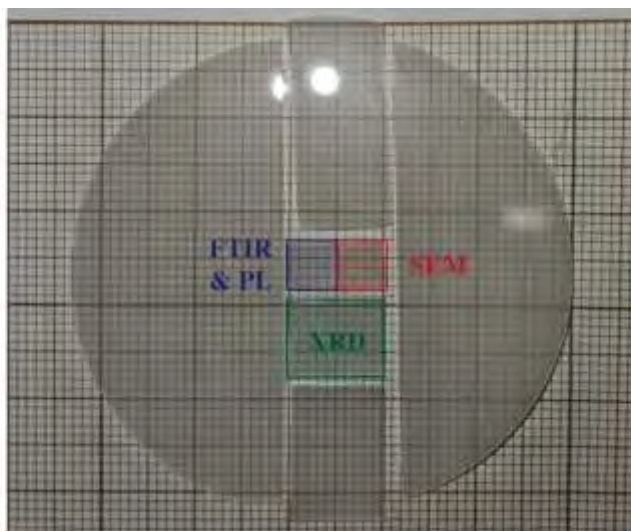
Z Rys. 4.13 wynika, że otrzymane wyniki doświadczalne z bardzo dobrą zgodnością mogą być opisane przez zaproponowaną zależność (4.5). Mimo znalezienia zależności funkcyjnej opisującej wzrost FME w 1400°C , ta pojedyncza seria próbek nie daje nam pełnego wglądu w zjawiska zachodzące w komorze reaktora podczas procesu wzrostu. Dlatego postanowiliśmy przygotować kolejne serie próbek. Przyjęliśmy przy tym tę samą strategię opierającą się na zmianie wyłącznie jednego parametru wzrostu, mając świadomość, że badane parametry są ze sobą sprzężone. Na przykład zmiana ciśnienia może wpływać jednocześnie na zmianę grubości warstwy przypowierzchniowej jak również na ciśnienie parcjale prekursorów. Mimo możliwej kompensacji wpływów



Rys. 4.13 Zależność $\ln(R_g)/\ln(\Phi_{TEB})$ od stosunku przepływów $c_{V/III}$ użytych prekursorów. Granatowe punkty reprezentują dane doświadczalne, a czerwona prosta stanowi dopasowanie liniowe.

zmiany poszczególnych parametrów na inne poprzez odpowiednią zmianę i korektę zestawem innych parametrów, zachowywaliśmy możliwie jak najwięcej parametrów niezmiennymi. Odbywało się to kosztem zwiększenia liczby serii próbek. Jednocześnie ze względu na mnogość parametrów istotnych dla procesu MOVPE, nie udało nam się zbadać wpływu ich wszystkich. Niemniej jednak oprócz dwóch omówionych do tej pory serii próbek, wykonaliśmy w ramach tej części badań 6 kolejnych serii próbek. Punktem wyjścia do wszystkich serii była próbka hodowana przy stosunku przepływów $C_{V/III}$ około 15,5 tys., ciśnieniu 400 mbar oraz czasach pulsów wynoszących $t_{TEB} = 1,5$ s, $t_{NH_3} = 3,7$ s i pauzą $t_p = 0,8$ s występującym po pulsie NH_3 . Dyskutowane w dalszej części serie próbek hodowaliśmy w taki sposób, aby różniły się względem opisanej próbki wyjściowej pojedynczym parametrem w następujący sposób:

1. różny przepływ amoniaku taki, że stosunek $C_{V/III}$ zmieniał się w zakresie od 12,4 tys. do 18,6 tys;
2. różny czas trwania pulsów dobierany w taki sposób, aby nie zmieniać stosunku $C_{V/III}$ danego równaniem (4.6) oraz liczba pulsów dobrana w taki sposób, aby nie zmieniać czasu trwania wzrostu FME (60 minut). Czasy trwania pulsów zmieniały się w zakresie od 1,0 s (TEB), 2,5 s (NH_3), 837 pulsów do 2,1 s (TEB), 5,2 s (NH_3), 444 pulsy;
3. różny przepływ prekursorów dobierany w taki sposób, aby zachować stały stosunek $C_{V/III}$. Przepływy zmieniały się w zakresie od 3,3 $\mu\text{mol/min}$ (TEB), 51,6 mmol/min (NH_3) do 10,4 $\mu\text{mol/min}$ (TEB), 161,7 mmol/min (NH_3). Każdemu z pulsów towarzyszył gaz nośny (H_2), którego przepływ został tak dobrany, aby całkowity przepływ przez reaktor w czasie pulsu wynosił 6000 sccm;
4. różna prędkość obrotu susceptora zmieniająca się od 38 rpm do 100 rpm;
5. różne ciśnienie zmieniające się od 200 mbar do 600 mbar;
6. różny sumaryczny przepływ gazów przez reaktor realizowany przez zmianę przepływu gazu nośnego. Zmiany zawierały się w przedziale od 5000 sccm do 7000 sccm.



Rys. 4.14 Zdjęcie podzielonego podłoża szafirowego z warstwą azotku boru z papierem milimetrowym w tle. Granatowa ramka wskazuje na kawałek wzięty do pomiarów fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni oraz fotoluminescencji, w czerwonej ramce zawiera się kawałek wzięty do obrazowania przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, zaś w zielonej ramce do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

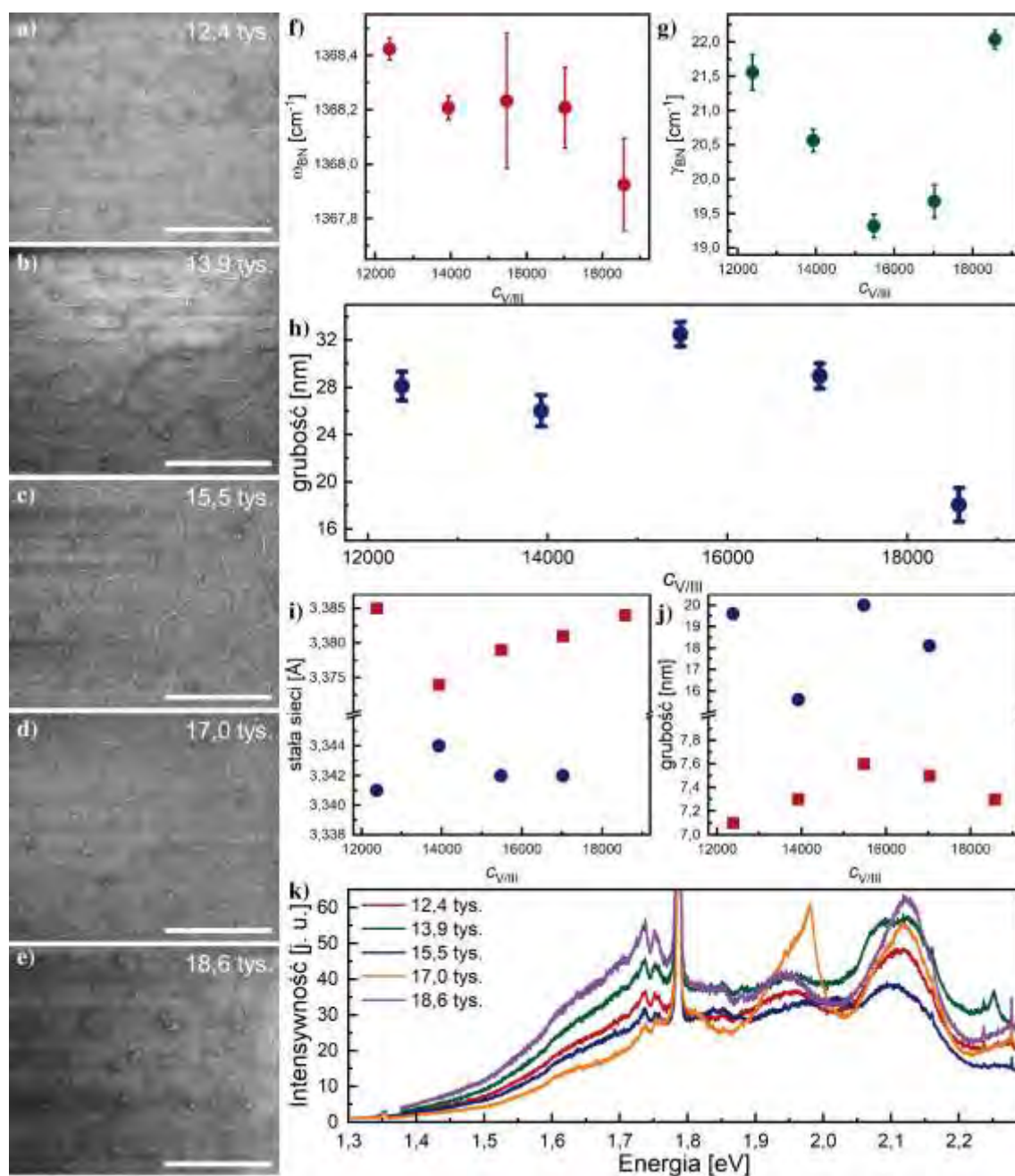
W czasie prowadzenia tej części badań mierzyliśmy się z niewyjaśnionymi niejednorodnymi warunkami w reaktorze. Objawiają się one poprzez zmianę grubości i jakości materiału wzdłuż średnicy podłoża. Jednak niejednorodność ta jest stała w czasie między procesami. Niewykluczone wynika to z problemów w odczycie temperatury w systemie ARGUS lub niejednorodnego pokrycia grafitowego susceptora warstwą zabezpieczającą. Aby możliwie jak najbardziej zniwelować te niedogodności związane z niejednorodnością materiały na podłożu, zwróciliśmy szczególną uwagę na to, aby w ramach analizy porównawczej kolejnych próbek badać materiał pochodzący z dokładnie tego samego miejsca na dwucalowym podłożu oraz aby podłoże z wyrośniętym materiałem pochodziło z tej samej kieszeni susceptora. Zdjęcie podzielonego podłoża z warstwą azotku boru wraz z zaznaczeniem, jaką techniką eksperymentalną był badany dany kawałek przedstawiamy na Rys. 4.14

W dalszej części niniejszego rozdziału przedstawimy wyniki charakteryzacji przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni, fotoluminescencji i dyfrakcji rentgenowskiej dla wszystkich wymienionych serii próbek. Opis uporządkujemy w następujący sposób. Dla danej serii próbek przedstawimy rysunek, który zbiorczo będzie traktował wszystkie wyniki

charakteryzacji. Następnie omówimy najważniejsze trendy i ogólnie skomentujemy wyniki. Po przedstawieniu wyników dla wszystkich serii próbek podsumujemy je wszystkie w sposób zbiorczy. Na tej podstawie wyciągniemy wnioski na temat kluczowych zjawisk obecnych podczas procesu wzrostu. W rezultacie będziemy mogli określić zestaw parametrów wzrostu, które potencjalnie mogą prowadzić do otrzymanie możliwie najlepszej warstwy azotku boru hodowanego metodą MOVPE na szafirze.

Na Rys. 4.15 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla serii próbek hodowanych z różnym przepływem amoniaku, co wpływało na zmianę stosunku przepływów $C_{V/III}$. Seria ta może wydawać się analogiczna do tej zaprezentowanej na Rys. 4.13. Jednak w tym przypadku zmianę stosunku $C_{V/III}$ realizowaliśmy nie poprzez zmianę przepływu TEB, lecz poprzez zmianę przepływu NH_3 . Na obrazach SEM możemy zauważyć zarówno zmarszczki charakterystyczne dla warstw epitaksjalnych jak i nieregularne grudki krystaliczne na powierzchni. Jednakże ich liczba ani wielkość nie koreluje się z ilością amoniaku użytego podczas procesu wzrostu. Można jednocześnie odnieść

wrażenie, że korelują się one z kolejnością hodowania próbek, ponieważ serię tę



Rys. 4.15 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych przepływów amoniaku skutkujących różnym stosunkiem $C_{V/III}$: a-e) obrazy SEM dla coraz większych stosunków $C_{V/III}$ (pasek skali odpowiada 2 μm), f-h) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} , grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi średniej, i-j) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stałe sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), k) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbek) podzielone przez grubość warstwy. Struktury w obszarze energii 1,7-1,9 eV związane są z luminescencją jonów Cr³⁺ w podłożu Al₂O₃.

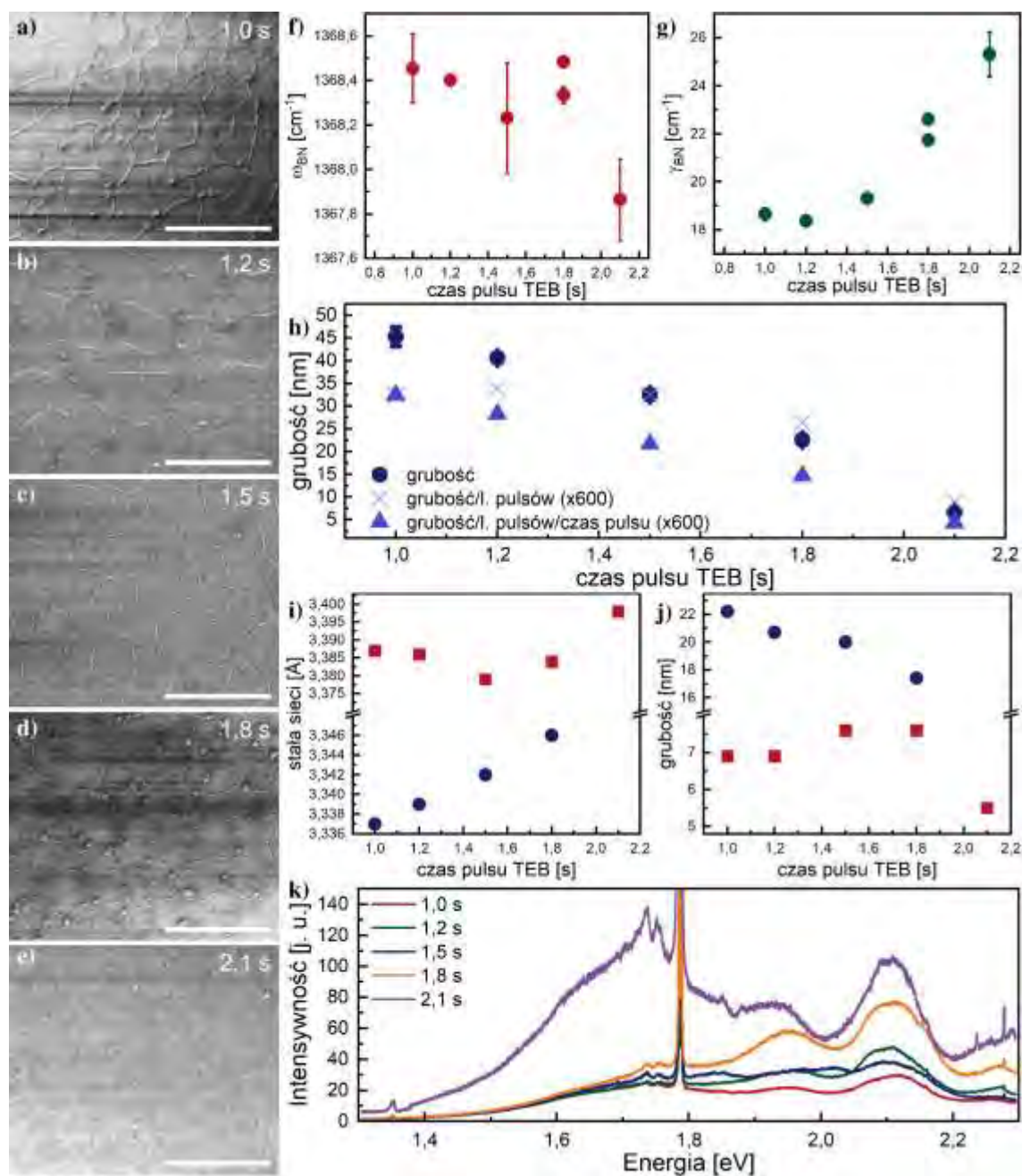
wykonaliliśmy w następującej kolejności próbek widocznych na panelach (od najwcześniejszej do najpóźniejszej): c), d), b), a), e). Liczba grudek koreluje się również ze współczynnikiem tłumienia γ_{BN} wynikającym z dopasowań do widm FTIR (Rys. 4.15g)). W związku z tym trudno jest jednoznacznie stwierdzić, czy stosunek $c_{V/III}$ wynoszący 15,5 tys. jest tym optymalnym czy też może ważniejsze są zmiany zachodzące wewnątrz reaktora między kolejnymi procesami wzrostu. Z kolei zmniejszenie energii ω_{BN} (mod E_{1u}) (Rys. 4.15f)) sugeruje, że wraz ze wzrostem przepływu amoniaku redukowane jest naprężenie w płaszczyźnie warstwy. Jednocześnie różnice między próbkami zawierają się w słupkach błędów określonych jako odchylenie standardowej średniej z dopasowań dla pięciu punktów pomiarowych (środek próbki i cztery jej rogi). Brak korelacji z przepływem amoniaku (i stosunkiem $c_{V/III}$ dla tej serii próbek) dostrzegamy również w przypadku zmian grubości kolejnych próbek (Rys. 4.15h)). Wynik ten jest zaskakujący w odniesieniu do wcześniejszej serii, dla której zmiana stosunku $c_{V/III}$ wynikała ze zmiany przepływu TEB. To może sugerować, że osiągnęliśmy stan przesycenia powierzchni prekursorem azotu lub inne czynniki mają większe znaczenie dla procesu wzrostu.

Dane dyfrakcyjne dla refleksu (000/) azotku boru w przypadku większości próbek w tej i w kolejnych seriach można opisać przy użyciu dwóch krzywych Gaussa. To sugeruje, że otrzymane warstwy epitaksjalne składają się w rzeczywistości z krystalitów o dwóch różnych stałych sieci w kierunku c . Na podstawie dopasowanych parametrów oraz równań (3.1) i (3.2) możemy wyznaczyć wartość stałej sieci c oraz grubość danego krystalitu o zadanej stałej sieci. Aby ułatwić dalszą dyskusję, składowe te i wynikające z nich stałe sieci będziemy nazywać „gorszą” (większe wartości) i „lepszą” (mniejsze wartości) stałą sieci. Określenia te nawiązują do porównania z oczekiwaną wartością stałej sieci wynoszącą $3,33 \text{ \AA}$ [160]. Zatem „lepsza” stała sieci ma wartość bliższą wartości oczekiwanej, podczas gdy „gorsza” jest od niej bardziej oddalona. Omawiane zwiększanie się stałej sieci dla materiału epitaksjalnego wynika z subtelnej dezorientacji kolejnych warstw atomowych i ich skręcania prowadzącego do turbostratycznego charakteru materiału. Na Rys. 4.15i), j) możemy zobaczyć, że próbki nie praktycznie nie

różnią się wartościami „lepszyc” stałych sieci. Różnice między nimi zawierają się w $0,004 \text{ \AA}$ ($0,4 \text{ pm}$), co jest bardzo małą wartością. Od pozostałych odstaje jednak próbka hodowana w warunkach z największym przepływem amoniaku (stosunkiem c_{viii}). W przypadku zarejestrowanej dla tej próbki krzywej dyfrakcyjnej wystarczył pojedynczy wkład gaussowski do jej opisanie. Była to składowa sklasyfikowana jako „gorsza” stała sieci. Dla tej grupy składowych obserwujemy bardziej wyraźne różnice między próbkami. Jednak wciąż zawierają się one w około $0,01 \text{ \AA}$. Zatem z perspektywy otrzymanych wartości stałych sieci dyskutowane w tej serii próbki są praktycznie takie same. Co ciekawe, krystality o „gorszej” stałej sieci mają porównywalną grubość dla wszystkich próbek. Różnica grubości jest zauważalna dla krystalitów o „lepszej” stałej sieci. Relacje między tymi grubościami dla kolejnych próbek są podobne do tych wynikających z pomiarów FTIR. Należy jednocześnie zauważyć, że suma grubości obu rodzajów krystalitów dla danej próbki są mniejsze niż całkowita grubość oszacowana na podstawie wyników FTIR. Różnice między tymi dwoma technikami nie są jednak duże.

Na Rys. 4.15k) prezentujemy średnie widma dla omawianych próbek, które zostały otrzymane na podstawie pomiarów w pięciu punktach pomiarowych (środek i cztery rogi próbki). Obserwowane widma zostały podzielone przez średnią grubość próbki otrzymaną na podstawie pomiarów FTIR. Stanowi to przyjęty przez nas sposób normalizacji widm. Na widmach możemy wyróżnić piki z maksimami w okolicy $2,12 \text{ eV}$ oraz $1,96 \text{ eV}$, które są charakterystyczne dla defektów węglowych w azotku boru [192]. Ich położenie nieznacznie zmienia się między kolejnymi punktami pomiarowymi, co jest charakterystyczne dla defektów węglowych będących źródłami pojedynczych fotonów [426]. Ze względu na przesuwanie się pików w widmach rejestrowanych w kolejnych punktach, na prezentowanych średnich widmach piki te sprawiają wrażenie poszerzonych lub składających się z kilku składowych. Oprócz nich na widmach można dostrzec szereg innych, węższych pików. Piki o niskiej intensywności około $2,28 \text{ eV}$, $2,24 \text{ eV}$ oraz $2,16 \text{ eV}$ są pikami ramanowskimi wynikającymi z drgań odpowiednio w szafirze oraz azotku boru. Z kolei najbardziej intensywny dublet pików w $1,79 \text{ eV}$ wraz z mniejszymi, satelituującymi pikami w $1,85 \text{ eV}$, $1,75 \text{ eV}$ i $1,74 \text{ eV}$ są pikami luminescencyjnymi

pochoǳącymi od przejść między stanami energetycznymi w jonach Cr^{3+} wbudowanych w strukturę Al_2O_3 [427,428]. Obecność tych pików w widmach wskazuje na to, że



Rys. 4.16 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych czasów trwania pulsów: a)-e) obrazy SEM dla coraz dłuższych czasów pulsów (pasek skali odpowiada 2 μm), f)-h) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} , grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi średniej (zaznaczamy również dane przeskalowane przez liczbę pulsów oraz liczbę pulsów i czas ich trwania), i)-j) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stałe sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), k) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbki) podzielone przez grubość warstwy.

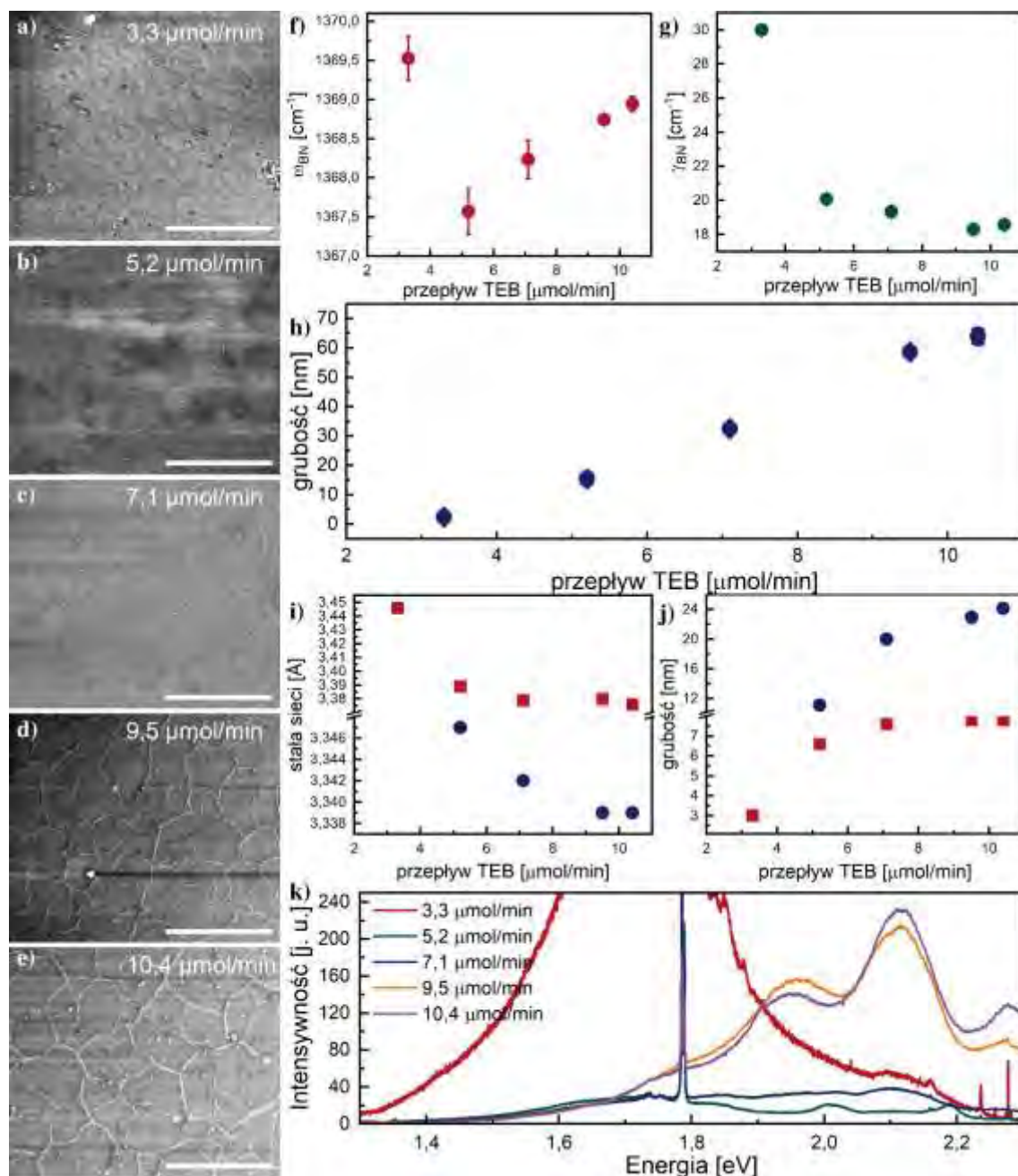
fotoluminescencja pochodząca od azotku boru ma dla tych próbek stosunkowo małą intensywność. Każda z próbek wykazuje wszystkie z wymienionych w niniejszym akapicie cech widmowych. Nie dostrzegamy wyraźnych różnic między intensywnością lub kształtem widm dla próbek hodowanych z różnym stosunkiem $c_{V/III}$. Są one bardzo podobne do siebie.

Na Rys. 4.16 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla serii próbek hodowanych z różnym czasem trwania pulsów. Obrazy SEM ukazujące morfologię próbek różnią się liczbą grudek na powierzchni oraz widocznością zmarszczek. Zmarszczki są bardzo słabo widoczne dla próbki z najdłuższymi pulsami. Wynika to jednak z małej grubości próbki, co potwierdzają wyniki FTIR. Podobnie jak w przypadku poprzedniej serii próbek, liczba grudek nie koreluje się ze zmienianym między próbkami parametrem wzrostu. Najmniejszą ich liczbę można dostrzec na próbkach hodowanych z pulsami TEB trwającymi 1,5 s oraz 2,1 s. Pierwsza z nich jest najwcześniej wyhodowaną próbką wyjściową, a w przypadku drugiej z próbek może to wynikać z najmniejszej jej grubości. Obserwowany brak korelacji może się wydawać zaskakujący w kontekście wyraźnego trendu obserwowanego dla zależności γ_{BN} od czasu trwania pulsów. Oznaczałoby to, że grudkowate struktury stanowią inny rodzaj materiału, naprężając warstwę BN jedynie lokalnie. Zatem ze względu na procentowo niskie pokrycie powierzchni, nie wpływają w znaczący sposób na wartość parametru γ_{BN} . Dopasowany parametr γ_{BN} zazwyczaj utożsamiamy z miarą poziomu zdefektowania i globalnej niejednorodności naprężeń w materiale. Z kolei widoczne na powierzchni grudkowate wytrącenia stanowią wytrącenia defektowe lokalnej struktury krystalicznej. Oprócz tego z wyników FTIR możemy wywnioskować, że wraz z wydłużaniem czasu trwania pulsów obserwujemy redukcję naprężenia w warstwie. Jednak wyłączając z tej zależności punkt odnoszący się do próbki hodowanej z najdłuższymi pulsami, zależność ta nie jest już wyraźna a obserwowane zmiany zawierają się w obrębie niepewności wyrażonych jako odchylenie standardowe średniej z dopasowań dla widm z pięciu punktów pomiarowych. Ważnym wynikiem jest zaobserwowanie wzrostu wartości γ_{BN} wraz ze wzrostem czasu trwania pulsów. Różnice między kolejnymi punktami są znaczące i wskazują, że próbki

hodowane z prekursorami wprowadzanymi przez krótszy czas wykazują lepszą jakość optyczną. Idzie ona w parze również z prędkością wzrostu. Największą grubość ma próbka z najkrótszymi pulsami. Jednak taki wynik można uzasadniać również poprzez największą liczbę pulsów dla tej próbki (837). Po podzieleniu grubości przez liczbę pulsów (symbole X) obserwowana zależność nie jest już tak jednoznaczna. Z drugiej zaś strony należy również pamiętać, że różna liczba pulsów wynika z różnego czasu ich trwania. Zatem dla dłuższych pulsów grubość warstwy może się zwiększać przez dłuższy czas. Chcąc wziąć ten czynnik pod uwagę, dokonaliśmy ponownej normalizacji przyrostu grubości warstwy przypadającego na cykl pulsów podzielonego przez czas trwania pulsu. W ten sposób praktycznie powróciliśmy do pierwotnej zależności przed normalizacją. Każde z podejść przedstawiania prędkości wzrostu w przypadku tej serii próbek ma swoje wady i zalety. Niemniej jednak, niezależnie od przyjętej konwencji wyniki FTIR dość jasno wskazują, że optymalną strategią do otrzymywania możliwie dobrej jakości i stosunkowo grubych warstw azotku boru jest zastosowanie krótszych pulsów. Jednakże pulsy krótsze od 1 s zaczynają zbliżać się do limitu szybkości przełączania się pneumatycznych zaworów w stosowanym urządzeniu MOVPE, co sugeruje potrzebę rozwoju systemów MOVPE również w tym kierunku.

Na podstawie analizy danych dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 4.16i, j)) możemy stwierdzić, że w wyniku wydłużania pulsów „lepszą” stała sieci zwiększa się liniowo aż do próbki z czasami pulsów wynoszącymi 1,8 s (TEB) i (4,4 s). W przypadku próbki o najdłuższych pulsach dane opisaliśmy pojedynczą krzywą Gaussa, której położenie maksimum wskazywało istotnie większą stałą sieci sklasyfikowaną jako „gorszą”. Mimo że różnice w „lepszej” stałej sieci dla kolejnych próbek zawierały się w 0,01 Å to zaobserwowanie wyraźnego trendu między nimi sugeruje, że różnice te są istotne. Co ciekawe, grubości krystalitów o „gorszej” stałej sieci dla wszystkich próbek są praktycznie takie same. Z kolei relacje między grubościami krystalitów o „lepszej” stałej sieci są podobne do tych obserwowanych dla pomiarów FTIR. Jednakże warto odnotować jest to, że suma grubości krystalitów o „lepszej” i „gorszej” stałej sieci są podobne do tych otrzymanych z FTIR w przypadku próbek o dłuższych pulsach oraz

mniejsze dla próbek o krótszych pulsach. Dla próbki o najkrótszych pulsach różnica wynosi nawet 16 nm, co stanowi około $\frac{1}{3}$ grubości z FTIR. Nie wiemy jednak, jaka jest dokładna przyczyna obserwowanych rozbieżności.



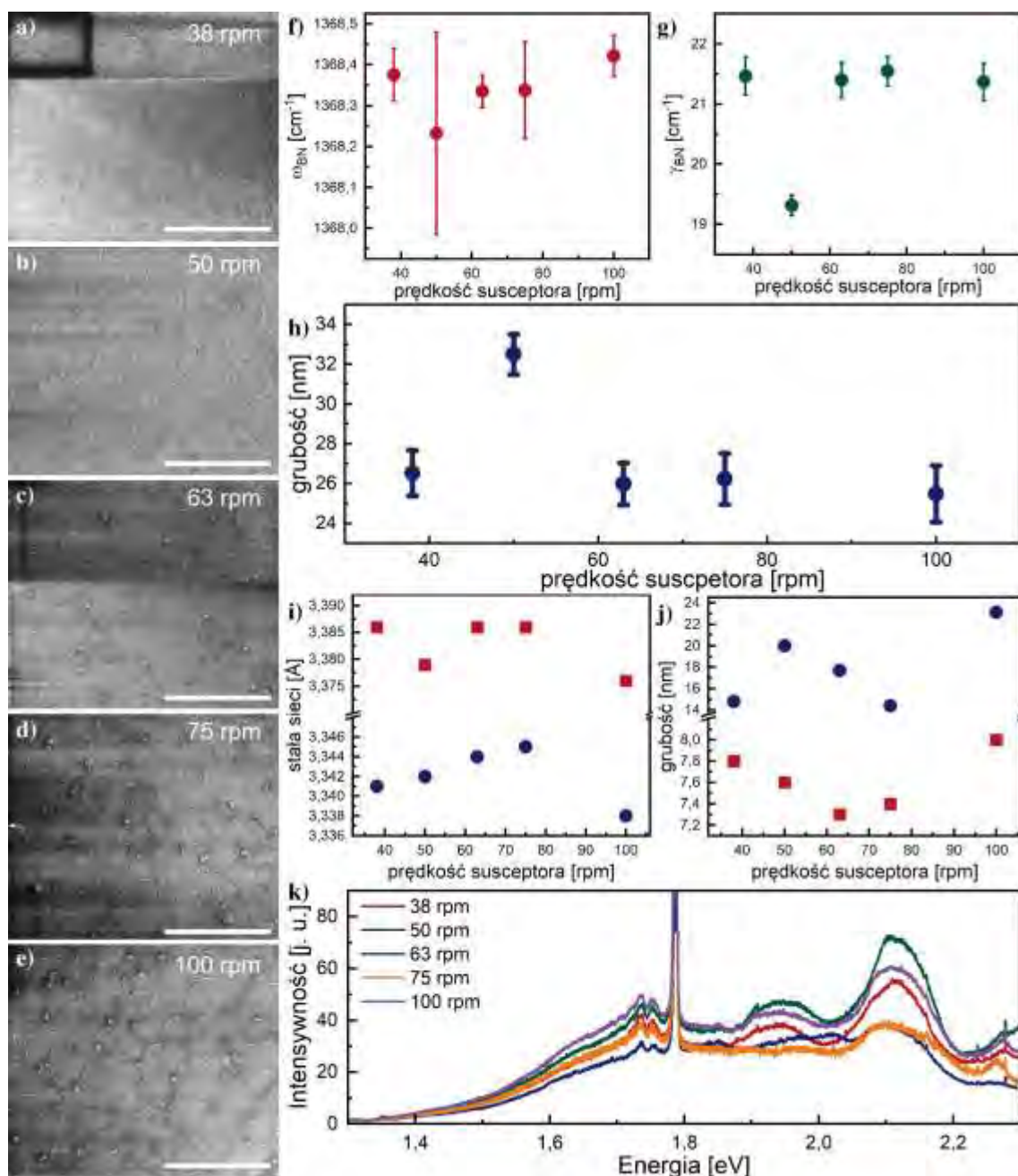
Rys. 4.17 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych przepływów obu prekursorów: a)-e) obrazy SEM dla coraz większych przepływów (pasek skali odpowiada 2 μm), f)-h) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} , grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi (średniej, i)-j) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stałe sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), k) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbki) podzielone przez grubość warstwy.

Widma fotoluminescencji dla tej serii próbek przedstawiamy na Rys. 4.16k). Zawierają one omawiane wcześniej piki charakterystyczne dla defektów węglowych. Ze względu na podzielenie średnich widm przez grubość widmo dla próbki o najdłuższych pulsach wydaje się najbardziej intensywne. W szczególności jest to dostrzegalne w obszarze przypisywanym przejściom między stanami energetycznymi Cr^{3+} . Wynika to wprost z najmniejszej grubości tej warstwy azotku boru. Mimo niedużych różnic między próbkami w intensywności obserwowanej fotoluminescencji, nie różnią się one znacząco pod względem własności optycznych w zakresie światła widzialnego.

Na Rys. 4.17 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla serii próbek hodowanych z różnymi przepływami obu prekursorów zmienianymi w taki sposób, że stosunek $C_{V/III}$ został zachowany stały. Na obrazach SEM dostrzegamy, że liczba grudkowatych struktur widocznych na powierzchni próbek zwiększa się wraz ze wzrastającym przepływem prekursorów. Co więcej, możemy wyróżnić dwie populacje grudkowatych struktur: (i) większe o nieregularnych kształtach, podobne do tych obserwowanych dla wcześniejszych serii próbek oraz (ii) mniejsze o bardziej symetrycznym kształcie przypominającym kulki. W szczególności liczba tych drugich istotnie się zwiększa dla większych przepływów. Podejrzewamy zatem, że mogą one stanowić klastry boru lub węgla powstałe w wyniku wstrzyknięcia do komory reaktora większej ilości prekursora borowego, który jednocześnie zawiera 6 atomów węgla na każdy atom boru. Z wyłączeniem próbki o najmniejszych przepływach prekursorów wartości ω_{BN} oraz γ_{BN} zmieniają się monotonicznie wraz ze zmianą przepływu prekursorów. W szczególności dochodzi do wzrostu energii drgań własnych fononu, który sięga $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Jest to stosunkowo duża zmiana w porównaniu z prezentowanymi wcześniej seriami próbek. Z kolei współczynnik tłumienia γ_{BN} odpowiadający szerokości piku i niejednorodności naprężeń, obecności defektów strukturalnych zmienia się dla tych próbek o około 2 cm^{-1} . W przypadku tego parametru najbardziej wyróżnia się próbka o najmniejszym przepływie, dla której obserwujemy jeszcze większy wzrost do $\gamma_{BN} = 30 \text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na istotnie gorszą jakość strukturalną i optyczną tej próbki. Najciekawszą zależność obserwujemy jednak dla zmian grubości wynikających z różnic prędkości

wzrostu. Jest ona w przybliżeniu liniowa. Należy jednocześnie pamiętać, że dla wszystkich próbek z tej serii stosunek $c_{V/III}$ był stały. Zatem obserwowany charakter zależności wskazuje na wzrost limitowany transportem masy. W tym miejscu wartościowe może okazać się zestawienie wyników otrzymanych dla tej serii oraz dla serii, dla której zmienialiśmy jedynie przepływ TEB i zaobserwowaliśmy zależność wykładniczą prędkości wzrostu od stosunku $c_{V/III}$ (przy czym wartość V była stała). Zatem przy zmianie jedynie przepływu TEB otrzymujemy zależność typową dla modelu Langmuira w reżimie limitowanym kinetyką reakcji chemicznych. Natomiast jednoczesna zmiana przepływu zarówno TEB jak i NH_3 modyfikuje obserwowaną zależność z wyrażenia wykładniczego do liniowego. Połączone wyniki pochodzące z tych dwóch serii próbek na raz pozwoliło nam na rozdzielenie wkładów utożsamianych z transportem masy oraz kinetyką reakcji chemicznych, pokazując jednocześnie, że czynnik wykładniczy zależy od stosunku $c_{V/III}$, a nie jedynie od przepływu TEB. Gdyby tak nie było to zależność wykładniczą obserwowalibyśmy również dla bieżącej serii próbek.

Relacje między dopasowanymi wartościami parametru γ_{BN} a otrzymanymi z pomiarów dyfrakcyjnych stałymi sieci są ze sobą zgodne (Rys. 4.17i, j)). Wraz ze wzrostem przepływu zmniejsza się zarówno „lepsza” jak i „gorsza” stała sieci, wskazując na coraz lepszą jakość strukturalną materiału. Zdecydowanie od reszty odstaje próbka o najmniejszych przepływach prekursorów. Ma najgorszą stałą sieci i zdecydowanie najmniejszą grubość. Grubości kryształitów o „gorszej” stałej sieci dla pozostałych próbek są praktycznie takie same dla wszystkich próbek. Różnice w grubości próbek kryją się w grubościach kryształitów o „lepszej” stałej sieci. Warte uwagi jest to, że wraz ze zwiększaniem grubości próbek suma grubości kryształitów o „lepszej” i „gorszej” stałej sieci wynikająca z analizy wyników dyfrakcji rentgenowskiej zaczyna coraz bardziej odbiegać od wartości otrzymanych z analizy widm FTIR. Dla próbki o największym przepływie różnica wynosi nawet 30 nm, co stanowi około 50% grubości otrzymanej na drodze pomiarów FTIR.



Rys. 4.18 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych prędkości obrotów susseptora: a)-e) obrazy SEM dla coraz większych prędkości obrotu (pasek skali odpowiada 2 μm), f)-h) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} , grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi średniej, i)-j) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stałe sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), k) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbki) podzielone przez grubość warstwy.

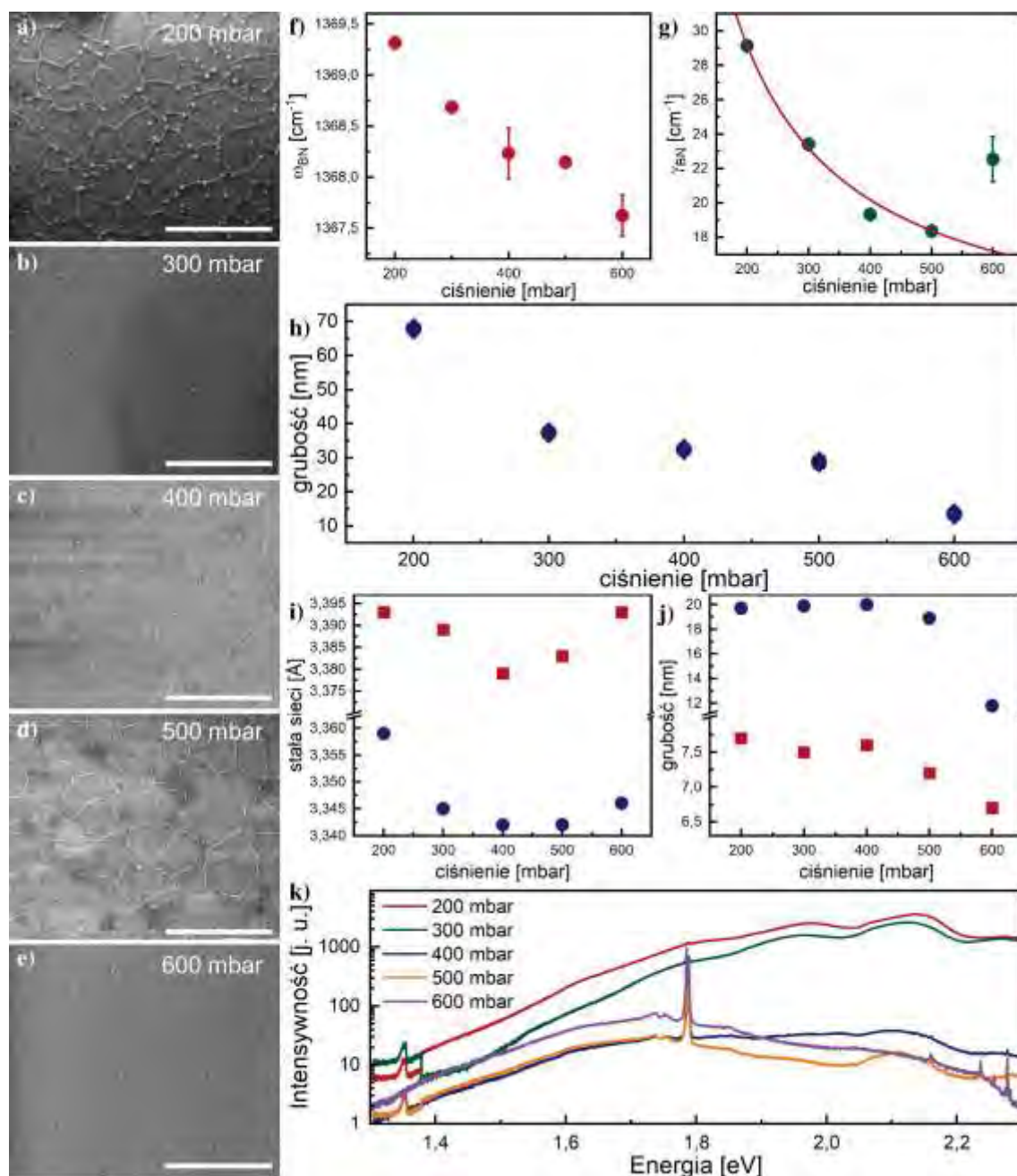
Dla tej serii próbek dostrzegamy również największe różnice na widmach fotoluminescencji (Rys. 4.17k)). Dla dwóch próbek z największymi przepływami prekursorów obserwujemy wyraźny wzrost sygnału utożsamianego z defektami

węglowymi. Co więcej, maksima pików wypadają w innych energiach niż w przypadku próbki o mniejszym przepływie (np. krzywe fioletowa i zielona). To sugeruje powstanie innego rodzaju defektów o zbliżonych energiach emisji. Zwiększenie intensywności fotoluminescencji koreluje się również z pojawieniem się na powierzchni symetrycznych, stosunkowo małych grudkowanych obiektów (Rys. 4.17e)). Jest to silna przesłanka ku temu, że widoczne obiekty są krystalitami bogatymi w węgiel. Silny sygnał dla próbki o najmniejszym przepływie (czerwona krzywa) wynika ze sztucznego wzmocnienia fotoluminescencji Cr^{3+} na skutek podzielenia przez małą liczbę odpowiadającą grubości warstwy BN.

Na Rys. 4.18 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla serii próbek hodowanych z różnymi prędkościami obrotu susceptora. Wyniki te omówimy zbiorczo, ponieważ na podstawie pomiarów SEM, FTIR, PL możemy uznać, że nie dostrzegamy żadnego wpływu prędkości obrotów susceptora na otrzymane próbki. Jedyną wyróżniającą się na tle innych próbką jest ta hodowana przy prędkości obrotów wynoszącej 50 rpm. próbka ta stanowi część wszystkich omawianych serii próbek i została wyhodowana najwcześniej. Kolejną wyhodowaną w ramach tej serii jest próbka z najmniejszą prędkością obrotów (38 rpm). Te dwie próbki dzieli 27 procesów wzrostu. Zatem różnica między próbką hodowaną przy prędkości obrotów susceptora 50 rpm a pozostałymi może wskazywać na zmienność w czasie warunków panujących w reaktorze w tej części badań. Największe różnice między próbkami dostrzegamy w przypadku analizy wyników pomiarów dyfrakcyjnych (Rys. 4.18i, j)). „Lepsza” stała sieci rośnie monotonicznie dla kolejnych próbek aż do prędkości obrotów susceptora 75 rpm. Zmiana jest rzędu 0,004 Å, co jest małą wartością. Najbardziej zaskakujący jest jednak wynik przedstawiający grubości krystalitów o zadanej stałej sieci, który wskazuje na istotne różnice między grubościami poszczególnych próbek. Suma wkładów od „lepszego” i „gorszego” stałej sieci waha się od 23 nm do 32 nm, podczas gdy grubości otrzymane z FTIR wynoszą 26 nm. Rozbieżność ta może sugerować wyspowy wzrost krystalitów o różnej grubości.

Mimo pewnych rozbieżności większość wyników dla tej serii próbek wskazuje na bardzo mały związek między prędkością obrotu susceptora zmieniającą się w zakresie 38 rpm – 100 rpm a właściwościami próbki. Jednocześnie z równania (4.5) wynika, że grubość warstwy przypowierzchniowej w reżimie limitowanym transportem masy jest odwrotnie proporcjonalna do prędkości obrotów susceptora ($\delta_0 \sim \omega^{-1}$). Zatem otrzymany przez nas wynik sugeruje, że warstwa przypowierzchniowa ma zaniedbywalne znaczenie dla wzrostu w zastosowanych warunkach lub znajdujemy się w reżimie prędkości obrotów, dla których ostateczne zmiany grubości warstwy przypowierzchniowej są zaniedbywalne.

Na Rys. 4.19 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla serii próbek hodowanych przy różnym ciśnieniu w komorze reaktora. Na obrazach SEM widzimy wyraźną korelację między morfologią a parametrami wzrostu. Dla największego ciśnienia nie obserwujemy ani zmarszczek ani krystalicznych obiektów. Brak obecności wyraźnych zmarszczek wynika z dużo mniejszej grubości próbki. Z kolei liczba grudkowatych obiektów istotnie zwiększa się wraz ze spadkiem ciśnienia. Najliczniej występują one dla próbki hodowanej przy ciśnieniu 200 mbar. Ich kształt jest stosunkowo symetryczny i przypomina ten obserwowany wcześniej dla serii próbek hodowanych przy różnym przepływie obu prekursorów. Jednocześnie są one większe. Parametry dopasowane w wyniku analizy danych FTIR wskazują, że energia drgań sieci krystalicznej zmniejsza się wraz z rosnącym ciśnieniem, podczas gdy wartość parametru γ_{BN} maleje z ciśnieniem. Punkty pomiarowe dla próbek hodowanych przy ciśnieniach 200-500 mbar wskazują na proporcjonalność do odwrotności ciśnienia w reaktorze. Wzrost parametru γ_{BN} dla niższych ciśnień jest zgodny z obserwowanym w SEM wzrostem liczby i wielkości krystalicznych grudek na powierzchni. Odstępstwo od trendu dla próbki hodowanej przy ciśnieniu 600 mbar może wynikać z obniżenia prędkości wzrostu, co przy wysokich temperaturach wzrostu prowadzi do gorszej pasywacji podłoża szafirowego i tym samym pogorszenia jakości krystalicznej hodowanego na nim materiału. Prędkość wzrostu zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia w reaktorze. Zależność ta zmienia jednak swoją dynamikę, co może wynikać z połączenia różnych efektów.

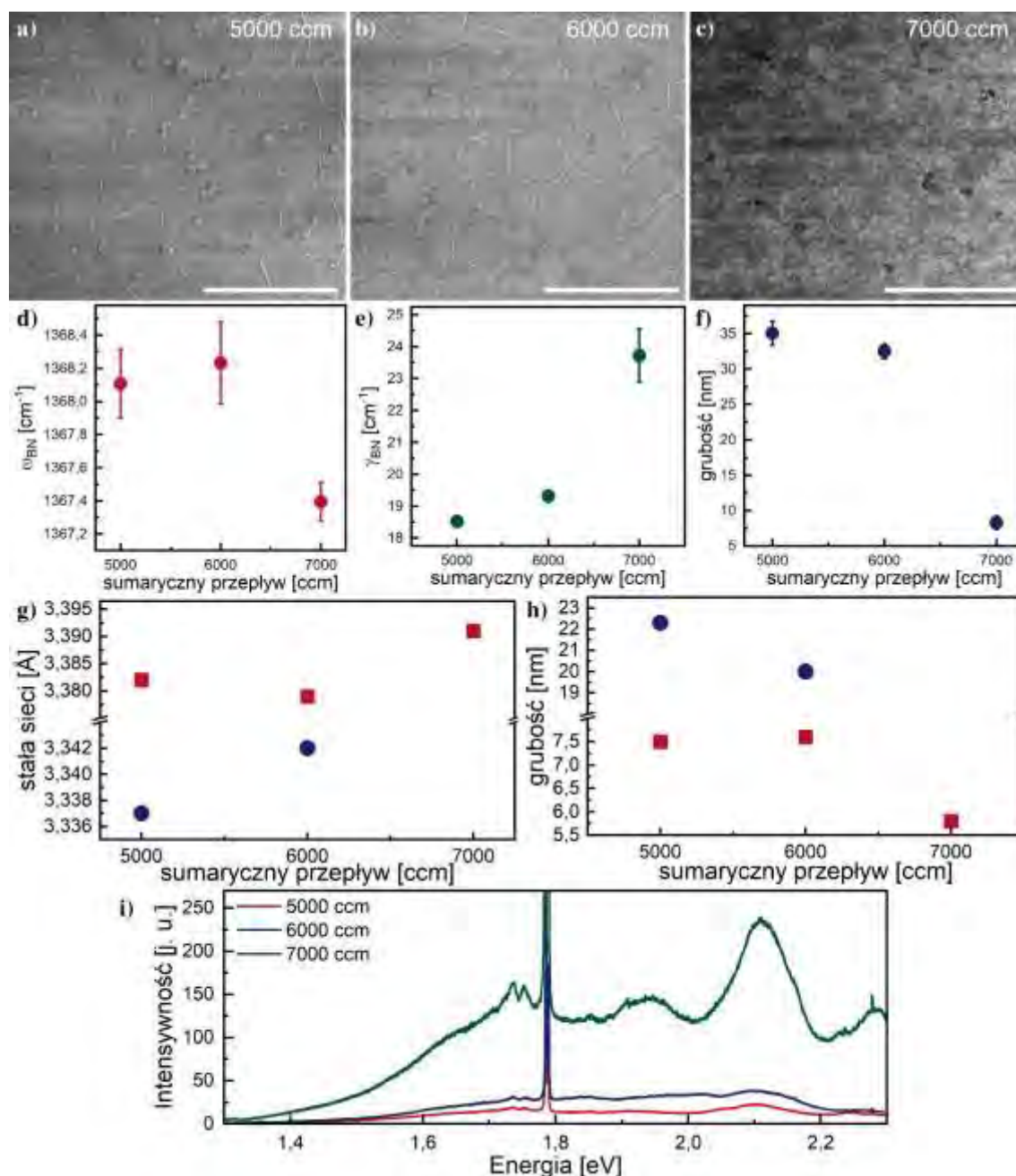


Rys. 4.19 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych ciśnień w reaktorze: a)-e) obrazy SEM dla coraz większych ciśnień, f)-h) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} (czerwona krzywa jest dopasowaniem funkcji $A/\text{ciśnienie} + B$, gdzie A i B są parametrami dopasowania), grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi średniej, i)-j) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stałe sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), k) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbki) podzielone przez grubość warstwy (skala półlogarytmiczna).

Zależność „lepszej” stałej sieci otrzymanej na podstawie pomiarów XRD od ciśnienia (Rys. 4.19i)) jest zgodna z zależnością dla parametru γ_{BN} z FTIR. Wartością zdecydowanie odstającą od reszty jest ta dla próbki hodowanej przy 200 mbar. Jest

większa o około 0,015 Å. Porównywalne zmiany obserwujemy również dla „gorszej stałej sieci”. Zdecydowanie zaskakujące są wyniki przedstawiające grubości krystalitów zaprezentowane na Rys. 4.19j). Suma grubości dla krystalitów o „lepszej” i „gorszej” stałej sieci waha się wokół 27 nm dla wszystkich próbek hodowanych w ciśnieniach 200-500 mbar, podczas gdy z wyników FTIR wynika, że ich grubość zmienia się od około 70 nm dla próbki hodowanej w 200 nm do niespełna 30 nm dla tej hodowanej w 500 mbar. Z kolei dla próbki hodowanej w 600 nm suma grubości obu krystalitów wynosi około 18 nm, podczas gdy na podstawie wyników FTIR grubość warstwy oszacowaliśmy na nieco ponad 13 nm. Na tym etapie nie potrafimy jednoznacznie określić, co jest przyczyną tak dużych rozbieżności między wartościami wynikającymi z tych dwóch technik eksperymentalnych. Być może wynika to ze wzrostu wyspowego krystalitów, co wpływa na wynik XRD oraz powstawania grudkowatych struktur na powierzchni, które mogą składać się z azotku boru, co wpływa na wynik FTIR.

Dla tej serii próbek dostrzegamy również najbardziej widoczne różnice intensywności widm fotoluminescencji (Rys. 4.19k)). Aby lepiej zobrazować obserwowany wzrost intensywności zastosowaliśmy skalę logarytmiczną. W przypadku próbek hodowanych przy wyższych ciśnieniach obserwujemy prawie całkowity zanik luminescencji pochodzący od azotku boru, dzięki czemu uwidaczniają się piki ramanowskie od szafiru oraz azotku boru. Z kolei widma dla próbek hodowanych w niższych ciśnieniach (200 mbar i 300 mbar) wykazują 2-3 rzędy wielkości silniejszą emisję z pikami charakterystycznymi dla defektów węglowych. Luminescencja od defektów w azotku boru jest na tyle silna, że dominujące dla pozostałych próbek linia od jonów Cr^{3+} są praktycznie niewidoczne. Biorąc pod uwagę obrazy morfologii oraz wyniki dla serii próbek z rosnącym przepływem obu prekursorów, podejrzewamy, że źródłem tej silnej luminescencji są krystaliczne, symetryczne grudki na powierzchni próbek.



Rys. 4.20 Wyniki charakteryzacji serii próbek hodowanych dla różnych sumarycznych przepływów gazów przez reaktor: a)-c) obrazy SEM dla coraz większych przepływów, d)-f) wyniki dopasowania modelu do 5 zmierzony widm FTIR (środek i cztery rogi próbki) i wynikające z nich średnie wartości odpowiednio energii drgań własnych ω_{BN} , współczynników tłumienia γ_{BN} , grubości warstw wraz z zaznaczonymi odchyleniami standardowymi średniej, g)-h) wynikające z dopasowania krzywych Gaussa do danych dyfrakcyjnych odpowiednio stała sieci w kierunku c oraz grubość krystalitu dla danej stałej sieci (kolory i kształty punktów odpowiadają sobie między obrazkami), i) średnie widma fotoluminescencji (środek i cztery rogi próbki) podzielone przez grubość warstwy.

Na Rys. 4.20 przedstawiamy wyniki pomiarów dla serii próbek hodowanych dla różnych sumarycznych przepływów gazów przez reaktor. W przypadku tej serii wykonaliśmy jedynie trzy próbki. Na zaprezentowanych obrazach SEM możemy

zauważyć, że wraz ze wzrostem sumarycznego przepływu gazów zmniejsza się liczba grudkowatych struktur o nieregularnym kształcie. Różnica w widoczności zmarszczek wynika głównie z grubości próbek. Analiza wyników FTIR wskazuje na zbliżone własności próbek hodowanych z przepływami 5000 ccm i 6000 ccm, które to różnią się istotnie dla próbki hodowanej z przepływem 7000 ccm. Zmiany wartości kolejnych parametrów nie są zatem liniowe. Warto zwrócić uwagę na fakt, że wartość parametru γ_{BN} antykoreluje się z liczbą i rozmiarem grudkowatych obiektów na powierzchni. To sugeruje, że obiekty te nie są kluczowymi w kontekście poszerzania pików E_{1u} obecnego w widmach FTIR. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku najcieńszych próbek z poprzednich serii tak i tutaj większa wartość γ_{BN} może wynikać z powolnej pasywacji podłoża i tym samym obniżenia jakości strukturalnej materiału rosnącego na zdegradowanym podłożu. Taki wniosek jest spójny z wynikami XRD (Rys. 4.20g, h)), gdzie zdecydowanie największą stałą sieci obserwujemy właśnie dla próbki o największym sumarycznym przepływie gazów. Różnica stałej sieci między tą a próbką hodowaną z przepływem 6000 ccm wynosi aż 0,05 Å. Suma grubości krystalitów o „lepszey” i „gorszej” stałej sieci jest zbliżona do tej otrzymanej z FTIR. Z wyników fotoluminescencji (Rys. 4.20i)) wynika, że próbka hodowana z największym przepływem gazów najsilniej emituje światło w przeliczeniu na grubość warstwy. Jednocześnie emisja charakteryzuje się pikiem w okolicy granicy okna pomiarowego przypadającego na 2,3 eV. Pik ten nie jest tak wyraźny w przypadku pozostałych próbek. Może to sugerować powstanie innego rodzaju defektu w strukturze materiału. Co ciekawe, próbka z największą liczbą grudkowatych obiektów o nieregularnym kształcie (5000 ccm) wykazuje najmniej intensywną luminescencję. To może sugerować, że obserwowana luminescencja nie pochodzi od struktur widocznych na obrazach morfologii SEM.

Po omówieniu poszczególnych serii próbek możemy przejść do szerszej dyskusji mechanizmu wzrostu BN oraz do wniosków wynikających z zestawienia wszystkich otrzymanych danych. Analiza zależności szybkości wzrostu od temperatury wskazuje, że do temperatury 1300 °C proces przebiega w reżimie limitowanym kinetyką reakcji chemicznych. Dane dla wyższych temperatur nie są jednoznaczne ze względu na rozkład

Al_2O_3 i dlatego nie możemy obecnie rozstrzygnąć, czy dla dalszego wzrostu temperatury zależność ta ulega wysyceniu ani czy następuje przejście do innego reżimu wzrostu. W tym kontekście istotnym ograniczeniem pozostaje brak serii próbek hodowanych w identyczny sposób na tym samym buforze zabezpieczającym podłoże szafirowe.

Wnioski płynące z serii hodowanej dla różnych przepływów TEB również wskazują na dominującą rolę kinetyki reakcji chemicznych. Jednocześnie wyniki serii, w której modyfikowano przepływ NH_3 , sugerują, że pracujemy w warunkach lokalnego przesycenia amoniakiem. Zmiana jego przepływu nie prowadzi bowiem do wyraźnych, monotonicznych i jednoznacznych zmian właściwości próbek. Oznacza to, że sam przepływ NH_3 nie jest w tym zakresie zmienności parametrem krytycznym dla reakcji powierzchniowych. W przypadku tej serii większe znaczenie mogła mieć kolejność wykonywania procesów wzrostu niż bezwzględna wartość przepływu amoniaku.

Wyraźniejsze trendy ujawnia seria dotycząca zmian czasu trwania pulsów. Krótsze pulsy prowadzą do poprawy jakości strukturalnej materiału, co sugeruje, że rola NH_3 nie ogranicza się wyłącznie do pasywacji powierzchni. W obecności wodoru dłuższa ekspozycja może sprzyjać degradacji powierzchni poprzez częściowe usuwanie atomów boru i generację defektów. Analogiczny mechanizm może zachodzić również podczas długich impulsów TEB, kiedy ilość wodoru w układzie jest jeszcze większa. W takim przypadku następujący po nim impuls NH_3 stabilizuje powierzchnię zawierającą już podwyższoną koncentrację defektów, utrwalając niekorzystny stan strukturalny warstwy.

Istotnych informacji dostarcza seria, w której proporcjonalnie zmienialiśmy przepływy obu prekursorów. Obserwowana liniowa zależność pomiędzy ilością prekursorów a szybkością wzrostu wskazuje na cechy reżimu limitowanego transportem masy, szczególnie w odniesieniu do TEB. Zwiększenie ilości prekursorów poprawia z jednej strony jakość krystaliczną i strukturalną warstwy, lecz z drugiej prowadzi do wzrostu liczby symetrycznych obiektów na powierzchni. Najprawdopodobniej wynika to z lokalnego przesycenia powierzchni, które zwiększa prawdopodobieństwo niepożądanego

nukleacji i tworzenia klastrów defektowych odpowiedzialnych za sygnał fotoluminescencji.

Z kolei seria dotycząca prędkości obrotu susceptora pokazuje, że w analizowanym zakresie zmian parametr ten nie wpływa w zauważalny sposób na jakość materiału. Sugeruje to, że warstwa przypowierzchniowa, kluczowa w klasycznym opisie reżimu limitowanego transportem masy, nie odgrywa w naszym procesie dominującej roli. W konsekwencji można wnioskować, że obserwowane defekty BN nie są determinowane przez procesy zachodzące w warstwie dyfuzyjnej ani przez lokalne niejednorodności transportu przy powierzchni.

Szczególnie interesujące są wyniki dla serii dotyczącej wpływu ciśnienia w komorze reaktora. Wbrew naszym wcześniejszym przewidywaniom grubość warstwy przypowierzchniowej nie jest kluczowa w badanym reżimie, na co wskazuje brak różnic między próbkami hodowanymi dla różnych prędkości obrotu susceptra. Zatem obserwowana zależność własności próbek od ciśnienia w reaktorze najprawdopodobniej wynika również z innych czynników. W tym kontekście kluczowy okazuje się wpływ ciśnienia na kinetykę reakcji poprzez zmianę gęstości gazu w reaktorze. Zmiana ta bezpośrednio wpływa na liczbę kolizji cząstek gazowych z powierzchnią materiału, zgodnie z zależnością [429]:

$$\Phi = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (4.7)$$

gdzie Φ jest strumieniem cząstek, p_i – ciśnieniem parcyjnym, m – masą cząsteczki, k_B – stałą Boltzmana, T – temperaturą. W wyniku zderzeń z powierzchnią wodoru, amoniaku oraz powstających z nich rodników możliwa jest neutralizacja i desorpcja rodników grup alkilowych obecnych na powierzchni rosnącego materiału. Ogranicza to ich klastrowanie, a tym samym redukuje liczbę defektów węglowych. Obecność tych defektów manifestuje się poprzez symetryczne, grudkowate struktury na powierzchni. Jeżeli skuteczność neutralizacji wolnych rodników jest proporcjonalna do liczby zderzeń daną przez strumień cząstek z równania (4.7), to liczba defektów powinna maleć odwrotnie

proporcjonalnie do ciśnienia. Taka relacja jest również zgodna z obserwowaną eksperymentalnie zależnością dla danych FTIR $\gamma_{\text{BN}} \sim 1/p$. Interpretacja ta pozostaje spójna również z wynikami serii, w której proporcjonalnie zwiększaliśmy przepływy obu prekursorów. W tym przypadku liczba rodników alkilowych wymagających neutralizacji podczas pojedynczego pulsu jest po prostu większa, co prowadzi do powstawania analogicznych obiektów powierzchniowych oraz bardzo podobnych widm luminescencyjnych.

Seria dotycząca sumarycznego przepływu gazów przez reaktor, pokazuje natomiast jednoznacznie, że zwiększenie udziału wodoru wyraźnie pogarsza jakość strukturalną materiału, czemu towarzyszy spadek szybkości wzrostu. Wodór może działać tu wielotorowo: zmniejszać stężenie prekursorów w reaktorze i tym samym ciśnienie parcjale, zwiększać szybkość desorpcji reaktywnych rodników z powierzchni oraz bezpośrednio sprzyjać degradacji rosnącej warstwy.

Zestawienie wszystkich serii prowadzi do jeszcze jednego istotnego wniosku. Otóż obiekty powierzchniowe obserwowane na BN nie stanowią pojedynczej klasy defektów. Część z nich odpowiada jedynie za pogorszenie morfologii, przyjmując postać nieregularnych zrostów BN, natomiast inne, bardziej symetryczne i kuliste struktury obserwowane szczególnie w seriach z proporcjonalną zmianą przepływu obu prekursorów i ze zmianą ciśnienia w reaktorze, są silnie związane z emisją fotoluminescencji pochodzącą od defektów węglowych. Sama obecność grudkowatych struktur nie musi zatem oznaczać pogorszenia parametrów sieciowych. Zmiany stałej sieci są raczej związane z procesami tworzenia się sieci krystalicznej, lokalnego wytrawiania przez wodór oraz generacją defektów w objętości warstwy. Wszystko to wskazuje, że fotoluminescencja związana z defektami węglowymi ma najprawdopodobniej swoje źródło przede wszystkim w procesach zachodzących na powierzchni materiału między rodnikami docierającymi z fazy gazowej.

Na podstawie przedstawionych wyników eksperymentalnych oraz zaobserwowanych zależności możemy zaproponować spójny mechanizm wzrostu BN

w warunkach FME. Wskazuje on, że szybkość wzrostu jest w pierwszym przybliżeniu determinowana przez transport boru do powierzchni rosnącej warstwy. Jednocześnie amoniak pełni funkcję czynnika pasywującego powierzchnię, przy czym uzyskane wyniki sugerują, że pracujemy już w obszarze bliskim wysyceniu tego efektu. Oznacza to, że dalsze zwiększanie przepływu NH_3 nie prowadzi do istotnych zmian szybkości wzrostu ani jakości materiału. Dużą rolę w całym procesie odgrywa również wodór, który nie tylko uczestniczy w transporcie prekursorów, lecz także stale oddziałuje z powierzchnią kryształu, prowadząc do jej częściowego trawienia oraz zwiększa prawdopodobieństwo desorpcji słabo związanych rodników. W konsekwencji wzrost FME wykazuje jednocześnie cechy dwóch klasycznych reżimów: limitowanego kinetyką reakcji powierzchniowych, związanego z dużą ilością amoniaku oraz limitowanego transportem masy, szczególnie widocznego podczas pulsu TEB. Jest to zgodne z wyrażeniem przedstawionym na początku niniejszego rozdziału.

Zaproponowany obraz mechanizmu wzrostu wskazuje, że różne aspekty procesu są ograniczane przez odmienne czynniki fizyczne i chemiczne. Transport makroskopowy odpowiada przede wszystkim za ustalenie szybkości wzrostu i wynika głównie z przepływu TEB oraz ciśnienia w reaktorze. To właśnie z tej zależności wynika wyrażenie wprowadzone na początku niniejszego rozdziału, opisujące szybkość wzrostu w postaci:

$$R_g = \Phi_{\text{TEB}} \cdot \exp(-\beta \cdot c_{\text{V/III}}), \quad (4.8)$$

gdzie człon związany z przepływem TEB opisuje dostępność boru, natomiast składnik wykładniczy odzwierciedla wpływ warunków gazowych na efektywną wydajność procesu.

Reakcje zachodzące w fazie gazowej determinują przede wszystkim jakość materiału, w tym koncentrację defektów odpowiedzialnych za fotoluminescencję oraz powstawanie makroskopowych wytrąceń na powierzchni. Parametry te mogą być regulowane przez ciśnienie, czas przelotu reagentów w reaktorze, ilość wodoru oraz amoniaku. To właśnie na tym etapie najprawdopodobniej zachodzi generacja

i neutralizacja rodników odpowiedzialnych za defekty węglowe oraz za formowanie obiektów powierzchniowych. Z kolei kinetyka powierzchniowa odpowiada za efektywne wbudowywanie atomów do sieci krystalicznej, a więc bezpośrednio wpływa na jakość strukturalną materiału, stopień turbostratyczności oraz lokalne uporządkowanie warstw. Na proces ten szczególnie silnie wpływa przepływ NH_3 i H_2 , które skracają czas oddziaływania boru z powierzchnią, pasywują aktywne centra wzrostu, a jednocześnie mogą prowadzić do częściowego trawienia powierzchni.

W rezultacie mechanizm wzrostu BN w reżimie FME należy postrzegać jako subtelny równowagę pomiędzy dostarczaniem boru do powierzchni, reakcjami zachodzącymi na granicy faz oraz kinetyką wbudowywania się atomów na powierzchni kryształu. To właśnie wzajemne sprzężenie tych trzech elementów decyduje jednocześnie o szybkości wzrostu, jakości optycznej oraz stopniu uporządkowania strukturalnego otrzymywanych warstw.

Na zakończenie tego rozdziału możemy, na podstawie całości przedstawionych wyników, zaproponować zestaw parametrów wzrostu, który z największym prawdopodobieństwem powinien prowadzić do otrzymania warstw BN o możliwie najlepszej jakości strukturalnej i optycznej. Celem jest jednocześnie osiągnięcie prawidłowej stałej sieciowej, eliminacja obiektów powierzchniowych oraz minimalizacja luminescencji związanej z defektami węglowymi. Uwzględniając wcześniejsze wnioski dotyczące wpływu ciśnienia, przepływów prekursorów, udziału wodoru oraz czasu pulsów, najbardziej obiecującą kombinacją parametrów wydaje się ciśnienie 500 mbar. Wartość ta sprzyja zwiększonej liczbie zderzeń cząsteczek z powierzchnią, co powinno poprawiać neutralizację rodników alkilowych i ograniczać powstawanie defektów węglowych odpowiedzialnych za kuliste grudki oraz sygnał fotoluminescencji. Jednocześnie proponujemy przepływ TEB równy 12 ccm ($5,5 \mu\text{mol/min}$), przy przepływie NH_3 na poziomie 3000 ccm ($80,4 \text{ mmol/min}$), co powinno zapewniać wystarczający strumień boru do utrzymania stabilnej szybkości wzrostu, bez nadmiernego przesylenia powierzchni prowadzącego do niekontrolowanej nukleacji.

Zgodnie z zaproponowanym wcześniej modelem wzrostu taki dobór parametrów powinien lokować proces w korzystnym obszarze równowagi pomiędzy wydajnym transportem boru a ograniczeniem chemii fazy gazowej odpowiedzialnej za tworzenie defektów.

Istotnym elementem jest również całkowity przepływ gazów podczas pulsu, ustalony na 5000 ccm poprzez dopełnienie wodorem (całkowity przepływ gazów 259 mmol/min). Parametr ten wydaje się kompromisem pomiędzy efektywnym transportem reagentów a unikaniem nadmiernego udziału wodoru, który może prowadzić do trawienia powierzchni, zwiększonej desorpcji oraz pogorszenia jakości strukturalnej warstwy.

Z punktu widzenia kinetyki powierzchniowej szczególnie korzystne wydają się krótkie pulsy TEB o czasie 1,2 s oraz proporcjonalnie długi puls NH_3 równy 3,0 s. Taki schemat powinien maksymalizować efektywność wbudowywania boru przy jednoczesnym ograniczeniu czasu ekspozycji powierzchni na wodór podczas impulsu borowego. Następujący po nim puls amoniaku zapewnia skuteczną pasywację aktywnych centrów wzrostu i stabilizację uporządkowanej warstwowej struktury, nie dopuszczając jednocześnie do długotrwałego oddziaływania prowadzącego do degradacji powierzchni.

Proponowany zestaw parametrów należy traktować jako wskazówkę w poszukiwaniu optymalnych warunków wzrostu. Stanowi on pewnego rodzaju kompromis pomiędzy jakością strukturalną, kontrolą defektów oraz ograniczeniem niepożądanego luminescencji. W dalszych badaniach może on służyć jako punkt odniesienia do jeszcze precyzyjniejszej optymalizacji wzrostu warstw epitaksjalnych BN metodą FME.

Podsumowanie

Poziom zrozumienia mechanizmu wzrostu azotku boru na podłożu szafirowym metodą FME pozostaje nadal ograniczony, dlatego w tej części pracy podjęliśmy próbę jego uporządkowania i opisanie. Analiza zależności szybkości wzrostu od temperatury wykazała, że do 1300 °C proces ma charakter limitowany kinetyką reakcji chemicznych. W wyższych temperaturach dominującym problemem staje się jednak degradacja

podłoża szafirowego, uniemożliwiająca efektywny wzrost warstw BN o wysokiej jakości. Ograniczenie to przezwyciężyliśmy poprzez zastosowanie wieloetapowego wzrostu CGM, w którym cienka warstwa BN otrzymywana w trybie CFG pełni funkcję pasywującą podłoże, co umożliwiło rozszerzenie badań do temperatury 1400 °C.

Seria próbek hodowanych przy różnym przepływie TEB początkowo wskazywała na reżim limitowany kinetyką reakcji. Jednak szczegółowa analiza sześciu kolejnych serii, w których zmieniano pojedyncze parametry technologiczne, oraz ich charakteryzacja metodami SEM, FTIR, XRD i PL pokazały, że rzeczywisty mechanizm wzrostu ma charakter mieszany i obejmuje zarówno ograniczenia kinetyczne, jak i transport masy. Wykazaliśmy, że transport makroskopowy determinuje przede wszystkim szybkość wzrostu i jest zależny głównie od przepływu TEB oraz ciśnienia w reaktorze. Reakcje w fazie gazowej odpowiadają za jakość materiału, w tym defekty odpowiedzialne za sygnał luminescencji i makrodefekty powierzchniowe, a kluczowymi parametrami są tutaj ciśnienie, czas przelotu reagentów oraz ilość H_2 i NH_3 . Z kolei kinetyka powierzchniowa odpowiada za proces tworzenia struktury krystalicznej, stopień uporządkowania strukturalnego i turbostratynność warstw, pozostając silnie zależna od oddziaływania NH_3 i H_2 z powierzchnią.

Na podstawie całości przeprowadzonych badań zaproponowaliśmy również zestaw warunków wzrostu, który może stanowić perspektywiczny punkt pracy dla otrzymywania warstw epitaksjalnego azotku boru na podłożach szafirowych o możliwie najwyższej jakości strukturalnej i optycznej przy zastosowaniu naszego urządzenia MOVPE.

Podziękowania

Przeprowadzone badania służące głębszemu zrozumieniu procesu wzrostu w warunkach FME były wspólną pracą kilku osób. Chciałbym podziękować za wkład każdej z nich. W szczególności dziękuję Aleksandrze Dąbrowskiej za wyhodowanie części próbek, Bartoszowi Furtakowi za pomoc w wyhodowaniu części próbek oraz PL, Mateuszowi Tokarczykowi za obrazowanie SEM, pomiary i analizę danych XRD,

Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w pracę był związany z hodowaniem części próbek, pomiarami i analizą danych FTIR, interpretacją danych otrzymanych ze wszystkich technik pomiarowych oraz opracowaniem przedstawionego modelu wzrostu.

5. Sterowanie politypem warstwowego azotku boru w procesie MOVPE

Polimorfizm w azotku boru jest zagadnieniem przyciągającym coraz większą uwagę licznych naukowców. Wynika to przede wszystkim ze związku licznych własności związanych z symetrią struktury krystalicznej danego politypu BN. Część z nich została opisana już w rozdziale 1.1. Ze względu na rosnącą popularność różnych politypów azotku boru, również my podjęliśmy ten temat w naszych badaniach.

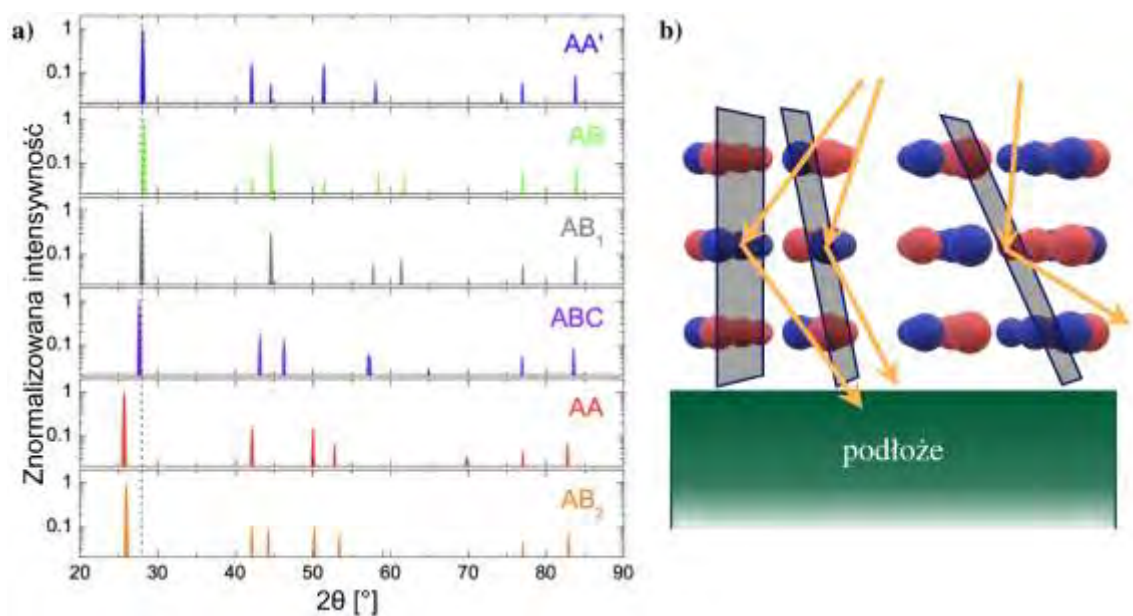
W dalszej części tego rozdziału skupimy się na dwóch politypach azotku boru, czyli heksagonalnym (hBN) oraz romboedrycznym (rBN). Pierwszy z nich jest powszechnie wykorzystywany w badaniach przez wiele grup na całym świecie zajmujących się materiałami 2D, np. grafenem czy też dichalkogenkami metali przejściowych. Wynika to z faktu, że warunki wzrostu kryształów objętościowych zazwyczaj faworyzują powstawanie hBN. Dlatego jedną z głównych trudności badań nad rBN jest niewiedza na temat jego wytwarzania. Kolejne podrozdziały zostały poświęcone rozwiązaniu tego problemu, co podzieliliśmy na trzy części: (i) wprowadzenie metody skutecznej i stosunkowo łatwej identyfikacji politypów, (ii) określenie parametrów wzrostu sprzyjających powstawaniu konkretnego politypu, (iii) tworzenie struktur składających się z określonego politypu.

5.1. Identyfikacja politypów warstwowego BN

Często stosowanymi i nieinwazyjnymi metodami do rozróżnienia odmian alotropowych lub politypów kryształów są dyfrakcja rentgenowska oraz spektroskopia ramanowska [430–433]. W przypadku pomiarów rentgenowskich obserwuje się piki dla konkretnych pozycji kątowych spełniających warunek Braggów (3.1). Zatem zmiana struktury krystalicznej skutkuje zmianą intensywności pików lub ich położenia, co obserwuje się na przykład dla różnych politypów węgliku krzemu lub tlenku tytanu [430,432,433]. Z kolei w przypadku spektroskopii ramanowskiej zmiana symetrii kryształu powoduje powstawanie (lub znikanie) określonych modów drgań własnych

kryształu, co skutkuje pojawianiem się pików dla określonych energii, jak to ma miejsce na przykład dla węgliku krzemu lub tlenku tytanu [430,431,433].

Wspomniane metody nie są jednak skuteczne w praktycznej identyfikacji politypów azotku boru. Najbardziej intensywnymi pikami służącymi do charakteryzacji warstwowego azotku boru przy użyciu spektroskopii ramanowskiej lub fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni są te związane z modami drgań E_{2g}^{high} oraz E_{1u} . Mody te, zgodnie ze schematami przedstawionymi na Rys. 3.7 i Rys. 3.9, są stowarzyszone z drganiami atomów w płaszczyźnie warstwy atomowej. Biorąc pod uwagę fakt, że zasadniczą różnicą między politypami są przesunięcia i obroty między kolejnymi warstwami atomowymi związanymi słabym oddziaływaniem van der Waalsa, energie wspomnianych modów drgań są mało czułe na zmianę politypów. Z drugiej zaś strony zmiana symetrii kryształu może prowadzić do powstania nowych modów drgań. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku romboedrycznego azotku boru. Jednak dodatkowy pik dla rBN w okolicy 800 cm^{-1} ma bardzo małą intensywność, co może powodować wątpliwości w interpretacji [169].



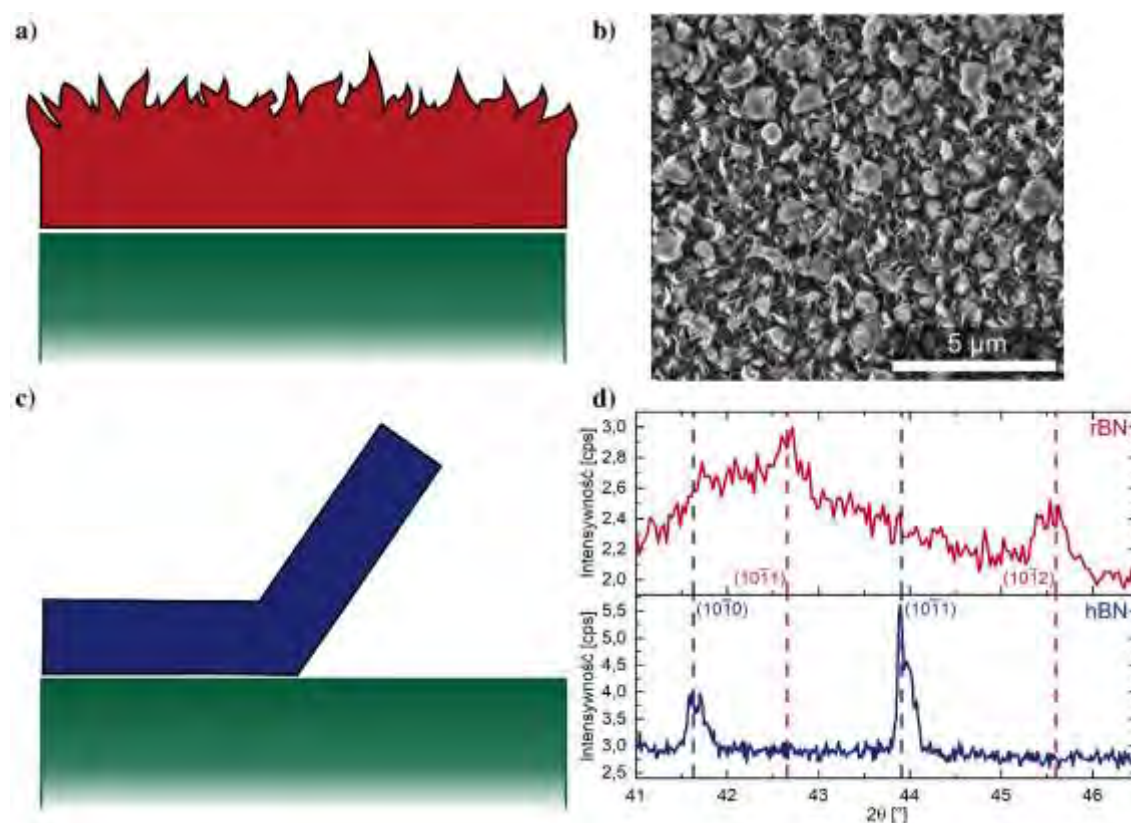
Rys. 5.1 Identyfikacja politypów azotku boru przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. a) Wyznaczone na drodze obliczeń położenia pików dyfrakcyjnych dla poszczególnych politypów. Obrazek pochodzi z [160]. b) Schematyczne zilustrowanie konfiguracji pomiarowej, która umożliwiłaby identyfikację politypów azotku boru przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej.

Alternatywne podejście oparte o dyfrakcję rentgenowską ma z kolei ograniczenia związane z geometrią układu. Teoretycznie możliwe jest eksperymentalne obserwowanie różnych zestawów pików dla poszczególnych politypów zgodnie z obliczeniami przedstawionymi na Rys. 5.1a). Jednak w praktyce w przeciwieństwie do próbek proszkowych w przypadku cienkich warstw i płatków eksfoliowanych z kryształów objętościowych odkładanych na grube podłoże istotnie ograniczana jest liczba obserwowanych pików refleksów dyfrakcyjnych. W typowym pomiarze $2\theta/\omega$ rejestrowane są praktycznie wyłącznie refleksy o wskaźnikach Millera-Bravaisa (000/), ponieważ płaszczyzny atomowe są ułożone równolegle do powierzchni podłoża. Inne refleksy nie są widoczne, gdyż geometria układu wymusza transmisję promieniowania rentgenowskiego przez kilkusetmikrometrowe podłoże zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 5.1b). W takiej sytuacji jest ono w całości absorbowane przez co praktycznie niemożliwe jest spełnienie warunku dyfrakcji dla płaszczyzn znacząco nachylonych względem powierzchni.

Dodatkową trudnością w przypadku warstwowego azotku boru jest fakt, że odległość międzypłaszczyznowa pomiędzy warstwami atomowymi dla różnych politypów jest praktycznie taka sama ($d_{000l} \approx 3,33 \text{ \AA}$) [160]. W konsekwencji eksperymentalne rozróżnienie ułożeń AA', AB oraz ABC na podstawie refleksów (0002) i (0003) w pobliżu $2\theta \approx 27^\circ$ jest bardzo utrudnione [302,357]. Należy jednocześnie zwrócić uwagę na nieidealność materiału epitaksjalnego. Niskokątowa dezorientacji kolejnych warstw atomowych skutkuje obserwowaniem tak zwanej turbostratycznej fazy, co objawia się powstawaniem kilku składowych pików (000/). Aspekt ten był już dyskutowany w rozdziale 4. Jednocześnie jest on dominujący nad spodziewanymi różnicami położenia pików między poszczególnymi politypami, uniemożliwiając ich identyfikację.

Na podstawie Rys. 5.1a) możemy stwierdzić, że różnice pomiędzy politypami stają się widoczne dopiero w zakresie kątowym około 40° - 45° . W heksagonalnym azotku boru możemy spodziewać się w tym obszarze refleksów od płaszczyzn $(10\bar{1}0)$ i $(10\bar{1}1)$, natomiast w romboedrycznym od $(10\bar{1}1)$ i $(10\bar{1}2)$. W przypadku politypu

bernalowskiego pozycje kątowne refleksów w tym zakresie są praktycznie nierozróżnialne od hBN. Zasadnicza różnica dotyczy stosunku intensywności pików przy $41,63^\circ$ i $43,91^\circ$ [160]. Jednak, aby móc zaobserwować piki od wspomnianych płaszczyzn krystalograficznych, konieczne jest odchylenie płaszczyzn atomowych sp^2 -BN względem podłoża lub zastosowanie warstwy wolnostojącej (ang. free-standing), bez podłoża ograniczającego dostęp do tych rodzin płaszczyzn krystalograficznych.



Rys. 5.2 Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej na referencyjnych próbkach rBN i hBN. a) Schemat próbki zaprojektowanej do identyfikacji politypu w pomiarach XRD. b) Obraz SEM morfologii próbki hodowanej przy użyciu MOCVD. c) Schemat próbki kryształka objętościowego hBN dedykowanego do pomiarów wysokokątowych pików XRD. d) Skan $2\theta/\omega$ dla próbki rBN hodowanej przy użyciu MOCVD oraz kryształka objętościowego hBN wraz z zaznaczonymi oczekiwanymi położeniami kątowymi pików od poszczególnych płaszczyzn krystalicznych dla obu politypów. Panele b) i d) zostały sporządzone na podstawie [434].

Aby przezwyciężyć ograniczenia geometryczne XRD dla warstw epitaksjalnych, zaprojektowaliśmy i wyhodowaliśmy przy użyciu MOCVD próbkę składającą się ze zdeorientowanych, nachylonych względem podłoża płatków azotku boru. Należy zauważyć, że mimo wykorzystania dokładnie tego samego układu do wzrostu materiały, stosujemy nazwę MOCVD zamiast MOVPE, aby podkreślić brak relacji epitaksjalnej

między wyhodowanym materiałem a krystalicznym podłożem. Schemat próbki wraz z jej finalną morfologią przedstawiamy na Rys. 5.2a), b). Przedstawiony obraz SEM wskazuje, że faktycznie otrzymaliśmy materiał składający się z licznych zdezorientowanych płatków. Losowy rozkład orientacji krystalitów na próbce pozwala traktować taką strukturę w przybliżeniu jako próbkę proszkową. W konsekwencji możliwe staje się spełnienie warunku dyfrakcji dla płaszczyzn $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ oraz $(10\bar{1}2)$, a więc tych, które w typowym układzie cienkiej warstwy na podłożu pozostają niedostępne.

Jako odniesienie dla politypu heksagonalnego wykorzystaliśmy komercyjnie dostępny kryształek objętościowego hBN. Aby również w tym przypadku uzyskać dostęp do odpowiednich refleksów dyfrakcyjnych, wykonaliśmy pomiar dla kryształu wolnostojącego. W praktyce polegało to na celowym wygięciu kryształu hBN w taki sposób, aby jedna jego część przylegała do podłoża, natomiast druga była odchylona i odstawała od jego powierzchni. Schemat próbki przedstawiamy na Rys. 5.2c). Taka geometria umożliwiła spełnienie warunku dyfrakcji dla płaszczyzn innych niż równoległe do fizycznej powierzchni kryształu, co pozwoliło na bezpośrednie porównanie z badaną próbką hodowaną przy użyciu MOCVD.

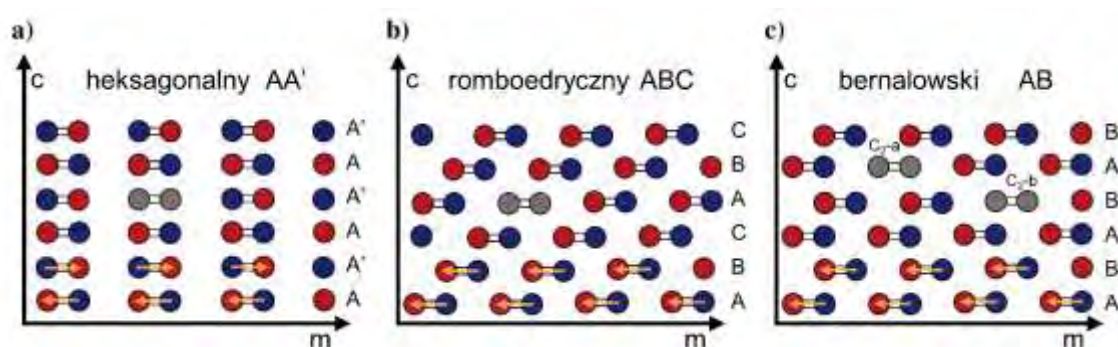
Na Rys. 5.2d) przedstawiamy wyniki pomiarów XRD dla obu opisanych próbek. W przypadku próbki otrzymanej metodą MOCVD zarejestrowaliśmy wyłącznie refleksy $(10\bar{1}1)$ oraz $(10\bar{1}2)$ charakterystyczne dla rBN, nie obserwując jednoznacznych sygnałów odpowiadających hBN. Szerokie, asymetryczne tło widoczne w przedstawionym zakresie kątowym najprawdopodobniej pochodzi od pojedynczych, nietworzących żadnego politypu warstw atomowych, dających wkład od płaszczyzny płaszczyzn $(10\bar{1}0)$. Należy podkreślić, że rozmiar wiązki promieniowania rentgenowskiego wynosi około 2×10 mm, a zatem otrzymany sygnał stanowi uśrednienie odpowiedzi z niemal całej powierzchni próbki. Pozwala to wnioskować, że badana struktura zdominowana jest przez fazę rBN. W przeciwieństwie do tego, skan $2\theta/\omega$ wykonany dla kryształka objętościowego hBN skutkuje zaobserwowaniem dwóch wyraźnych pików odpowiadającym płaszczyznom płaszczyzn $(10\bar{1}0)$ oraz $(10\bar{1}1)$

charakterystycznym dla hBN, bez śladów obecności rBN. W dalszej części analizy obie próbki będziemy traktować jako materiały referencyjne odpowiednio dla rBN oraz hBN. Dzięki temu będziemy mieli możliwość jednoznacznej interpretacji uzyskanych wyników.

Kolejnym podjętym przez nas krokiem w stronę identyfikacji politypów były pomiary fotoluminescencji. Czysty azotek boru emituje promieniowanie w pobliżu swojej przerwy energetycznej DUV (UV-C), przy energii około 6 eV [302]. Jednak obserwowanie takiego sygnału jest stosunkowo trudne. Wynika to między innymi z wysokich cen laserów emitujących w energiach przewyższających 6 eV, silną absorpcję i aberracje chromatyczne w tym zakresie spektralnym przez wiele typowych elementów optycznych oraz niską refleksyjność zwierciadeł. Dużo bardziej przystępnymi eksperymentalnie są zakresy UV-B (280-320 nm, 3,85-4,45 eV) oraz UV-A (320-380 nm, 3,25-3,85 eV). Z tego względu w praktyce znacznie częściej analizuje się emisję związaną z defektami w azotku boru, która przypada na bardzo szeroki zakres spektralny, w tym w UV-B. Tego typu luminescencja była wielokrotnie obserwowana w warstwach BN o różnym pochodzeniu i jakości krystalicznej [348,435–440]. O ile ułożenie kolejnych warstw atomowych wpływa na emisję w okolicy 6 eV, co dyskutowaliśmy w rozdziale 1.1, to warto zadać pytanie, czy wpływa ono również na odpowiedź optyczną defektów.

Rozważmy dimer węglowy (C_2), czyli węgiel podstawiający dwa sąsiadujące ze sobą atomy boru i azotu ($C_B C_N$), jako modelowy przykład defektu. Na Rys. 5.3 przedstawiamy, w jaki sposób defekt ten mógłby zostać wbudowany w sieć krystaliczną hBN, rBN i bBN. W zależności od politypu otoczenie wbudowanego dimeru węglowego ulega istotnej zmianie. Z różnicy elektryczności atomów wynika, że atom boru jest naładowany dodatnio, natomiast atom azotu ujemnie, co sprawia, że para B-N stanowi dipol elektryczny. W strukturze rBN wszystkie takie dipole otaczające parę $C_B C_N$ są zorientowane w tym samym kierunku. W przypadku hBN ich orientacja zmienia się naprzemiennie, co prowadzi do wzajemnej kompensacji momentów dipolowych. Z kolei

bBN, charakteryzujący się „zygzakowym” układem dipoli wzdłuż kierunku c, daje dwie możliwe konfiguracje wbudowania dimeru C_2C_N , które oznaczyliśmy odpowiednio jako C_2 -a oraz C_2 -b. W położeniu C_2 -a jeden z atomów węgla posiada dwóch bliskich sąsiadów borowych w warstwie górnej i dolnej, podczas gdy drugi atom węgla przypada na środek sześciokątnego pierścienia w sąsiadujących warstwach. W konfiguracji C_2 -b tylko jeden z atomów węgla jest bezpośrednio otoczony przez dwa atomy azotu. Różnice w lokalnym otoczeniu chemicznym i elektrostatycznym tych dwóch pozycji mogą stanowić źródło obserwacji dwóch odrębnych linii emisyjnych w bBN [167,441].

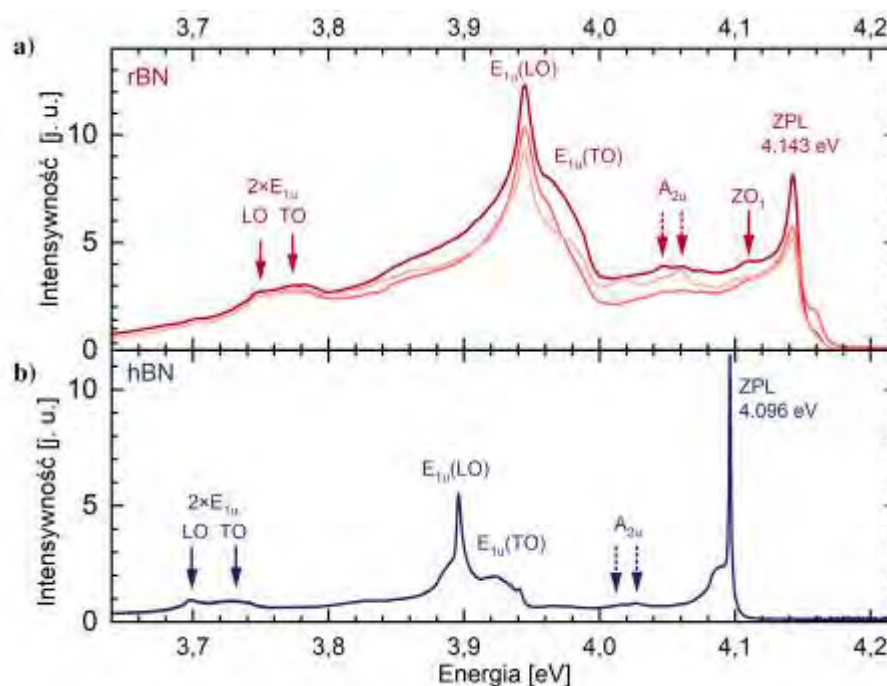


Rys. 5.3 Schemat ilustrujący ułożenie dimeru węglowego C_2 (szare kulki) dla poszczególnych politypów azotku boru: a) hBN, b) rBN, c) bBN). Pomarańczowe strzałki wskazują zwrot momentu dipolowego tworzonego się między atomami azotu i boru.

Wpływ lokalnego środowiska na energię emisji defektowej był raportowany do tej pory również w innych materiałach półprzewodnikowych, na przykład w węglu krzemu. W SiC różnice w poziomach energetycznych defektów dla pozycji heksagonalnych i kubicznych przypisuje się właśnie odmiennemu lokalnemu otoczeniu strukturalnemu [442]. Przykładami omawianego zjawiska mogą być politypy 4H-SiC oraz 6H-SiC, dla których energie poziomów donorowych różnią się istotnie w wyniku różnic symetrii lokalnej [443–446]. Analogiczny mechanizm mógłby być obserwowany również w przypadku politypów azotku boru.

W dalszej części skupimy się na odpowiedzi optycznej we wspomnianym wcześniej zakresie UV-B. Jednym z najpopularniejszych w tym zakresie centrów barwnych, który występuje dla wszystkich rodzajów próbek azotku boru niezależnie od metody wytwarzania jest ten emitujący w około 4.1 eV [348,435–437,440,447]. Istnieje wiele

hipotez dotyczących pochodzenia tej luminescencji, między innymi luka azotowa [448], pierścien węglowy [449], defekt typu Stone-Wales (para pierścieni pięcio- i siedmioatomowych zamiast sześćoatomowych) [450] oraz dimer węglowy [348,441,451–453].



Rys. 5.4 Widma fotoluminescencji charakterystyczne dla a) trzech próbek rBN hodowanych metodą MOCVD i b) kryształka hBN. Na widmach zaznaczono linie zerofononowe (ZPL) oraz wybrane repliki fononowe charakterystyczne dla rBN i hBN. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

Omawiana emisja około 4.1 eV jest obserwowana również dla naszych próbek. Składa się one z linii zerofononowej (ZPL, ang. zero-phonon line) z następującymi po niej replikami fononowymi. Na Rys. 5.4a) przedstawiamy widma referencyjnej próbki rBN wyhodowanej metodą MOCVD, tj. tej, dla której jednoznacznie zidentyfikowaliśmy refleksy (10 $\bar{1}$ 1) oraz (10 $\bar{1}$ 2) w pomiarach XRD (Rys. 5.2d)), a także dwóch innych próbek o bardzo zbliżonej charakterystyce. Maksimum linii zerofononowej dla rBN obserwowane jest dla energii 4,143 eV (299,2 nm) i jest przesunięta ku wyższym energiom o $\Delta E_{ZPL} = 47$ meV względem ZPL dla hBN przypadającej na 4,096 eV (302,6 nm) widocznej na Rys. 5.4b). Liniom zerofononowym dla obu politypów towarzyszą przesunięte w analogiczny sposób repliki fononowe z najsilniejszą oddaloną o około 200 meV względem ZPL.

Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem obserwowanego przesunięcia jest odmienne lokalne otoczenie elektryczne defektu w strukturze rBN i hBN (Rys. 5.3). Warto podkreślić, że w przypadku bBN raportowano już obecność dwóch linii ZPL przy 4,14 eV oraz 4,16 eV [167]. Zbieżność linii 4,14 eV w bBN z pozycją ZPL obserwowaną przez nas w rBN nie jest zaskakująca. Jak można zauważyć na Rys. 5.3, otoczenie defektu w rBN i bBN wykazuje istotne podobieństwa. W obu strukturach dimer węglowy sąsiaduje jedynie z dwoma atomami w sąsiednich warstwach atomowych (w rBN – jednym atomem boru i jednym atomem azotu, natomiast w bBN – dwoma atomami boru w konfiguracji C₂-a lub dwoma atomami azotu w konfiguracji C₂-b). Dla porównania, w hBN dimer węglowy otoczony jest przez cztery atomy sąsiednich warstw – dwa boru i dwa azotu. W części naszych próbek wyhodowanych metodą MOCVD obserwujemy również niewielki pik przy 4,16 eV, co może sugerować obecność niewielkich ilości bBN w naszych próbkach. Zazwyczaj jednak udział tej składowej jest bardzo mały i nie wpływa istotnie na dalszą interpretację wyników, co nie oznacza, że sam w sobie nie może stać się obiektem badań z wykorzystaniem charakterystycznej luminescencji dimerów C₂ w azotku boru [167].

Linie zerofononowe obserwowane dla obu typów próbek charakteryzują się małą szerokością, co świadczy o wysokim stopniu uporządkowania strukturalnego badanych warstw. W przypadku próbki referencyjnej hBN linia ZPL ma kształt symetryczny, a jej szerokość połówkowa (FWHM) wynosi 4 meV (0,3 nm). Po uwzględnieniu poszerzenia instrumentalnego można oszacować, że rzeczywista wartość FWHM jest około dwukrotnie mniejsza. ZPL przypisywana strukturze rBN ma charakter asymetryczny i jest wyraźnie poszerzona po stronie niskoenergetycznej. Najprawdopodobniej jest to związane z oddziaływaniem z fononami akustycznymi, co znajduje również potwierdzenie w przeprowadzonych przez nas obliczeniach [434]. Z kolei po stronie wysokoenergetycznej linia wykazuje stromy spadek intensywności, który można opisać funkcją Gaussa o szerokości połówkowej 8 meV (0,7 nm). Obserwowane poszerzenie symetryczne można wiązać się z niejednorodnościami strukturalnymi w obrębie próbki, w szczególności z turbostratycznym skręceniem warstw atomowych. Tego rodzaju

skręcenia, a także obecność granic ziaren i związanych z nimi dyslokacji, prowadzą do powstawania niejednorodnych naprężeń w materiale, co może manifestować się właśnie jako symetryczne poszerzenie linii emisyjnej.

Ponieważ obserwowane poszerzenie linii jest znacznie mniejsze niż różnica energii pomiędzy liniami ZPL w obu materiałach, wynosząca $\Delta E_{ZPL} = 47$ meV, należy wnioskować, że samo przesunięcie energetyczne nie wynika z przypadkowych fluktuacji czy lokalnych zaburzeń, lecz z regularnej, dobrze zdefiniowanej zmiany struktury defektu lub uporządkowania krystalicznego, takiej jak zmiana politypu. Obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości pokazują, że modyfikacja struktury defektu poprzez dodanie lub usunięcie sąsiadujących atomów prowadzi do istotnych zmian poziomów elektronowych [451]. Wynika to z faktu, że oddziaływania pomiędzy atomami związanymi kowalencyjnie obejmują energie rzędu wielu elektronowoltów. W tym kontekście obserwowane przesunięcie ΔE_{ZPL} jest znacznie mniejsze niż energia, której należałoby się spodziewać przy zmianach bezpośrednio dotyczących wiązań kowalencyjnych w obrębie samego defektu. Jego wartość jest natomiast zgodna z rzędem wielkości efektów wynikających z translacji kolejnych warstw atomowych względem siebie w różnych politypach, co zostało potwierdzone obliczeniami teoretycznymi [441].

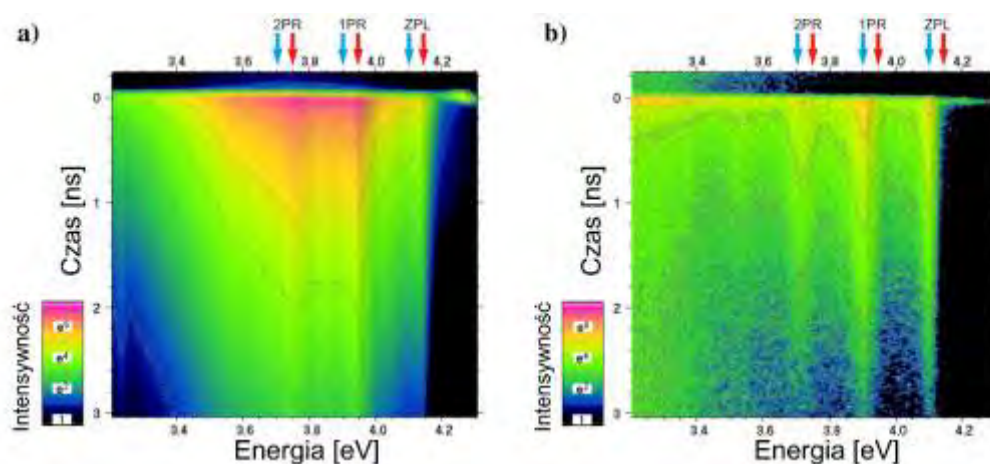
Należy również zwrócić uwagę, że tło sygnału fotoluminescencji w próbkach otrzymanych przy użyciu MOCVD jest wyraźnie wyższe niż w przypadku objętościowych kryształów hBN. Szerokie tło emisyjne najprawdopodobniej wynika z dezorientacji płaszczyzn atomowych w warstwie. Tego rodzaju szeroka emisja była już wcześniej opisywana jako pasmo D330 i była wiązana z nieuporządkowaniem strukturalnym materiału [348].

Widma fotoluminescencji dla naszych referencyjnych próbek hBN oraz rBN przedstawione na Rys. 5.4 wykazują bogatą strukturę replik fononowych towarzyszących linii zerofononowej. Najintensywniejsze z nich są związane z modem E_{1u} aktywnym optycznie. W przypadku tego modu atomy drgają wyłącznie w płaszczyźnie c (0001), czyli równoległe do warstw sp^2 -BN. Nie należy oczekiwać, aby zmiana sekwencji

ułożenia warstw wzdłuż osi c w istotny sposób wpływała na energię takich drgań, ponieważ ich charakter jest ściśle związany z oddziaływaniami w obrębie pojedynczej warstwy atomowej. Rzeczywiście, replika $E_{1u}(\text{LO})$ obserwowana na Rys. 5.4 ma niemal identyczną energię w obu politypów i wynosi odpowiednio 198 meV dla rBN oraz 200 meV dla hBN. Podobne wnioski dotyczą replik $E_{1u}(\text{TO})$ oraz procesu z udziałem dwóch fononów $E_{1u}(\text{LO})$, których energie pozostają praktycznie niezmienione.

Sytuacja ulega jednak wyraźnej zmianie w przypadku modu A_{2u} , który odpowiada za drgania atomów prostopadle do płaszczyzny c [168,454,455]. W tym przypadku zmiana sekwencji ułożenia warstw bezpośrednio modyfikuje warunki oddziaływań międzywarstwowych, a tym samym powinna prowadzić do zauważalnych przesunięć energii fononów. Rzeczywiście obserwujemy różnice w położeniu odpowiednich replik na zmierzonych widmach. Piki w obszarze odpowiadającym modowi A_{2u} , zaznaczone na Rys. 5.4 przerywanymi strzałkami, można przypisać fononom o energiach 82 meV i 96 meV w przypadku rBN oraz 70 meV i 80 meV dla hBN. Różnice te stanowią dodatkowe potwierdzenie odmiennego uporządkowania warstw w analizowanych politypach.

Pomiary fotoluminescencji czasowo rozdzielonej (TRPL, ang. Time-resolved Photoluminescence) przedstawione na Rys. 5.5 wskazują, że czasy życia analizowanych linii są rzędu 1 ns. Dla referencyjnej próbki hBN otrzymaliśmy wartość $\tau = (0,95 \pm 0,05)$ ns zarówno dla linii zerofononowej, jak i dla repliki fononowej $E_{1u}(\text{LO})$, co jest zgodne z oczekiwaniami, ponieważ obie emisje pochodzą od tego samego centrum defektowego. W przypadku próbek referencyjnych rBN otrzymanych metodą MOCVD zarejestrowaliśmy czasy życia w zakresie od 0,7-0,9 ns. Wartości te są bardzo zbliżone do czasu życia emisji w próbce referencyjnej hBN. Otrzymywane duże wartości czasów życia (~ 1 ns) wskazują również, że jednorodne poszerzenie linii spektralnych dla tego defektu wynoszące kilka μeV jest nieistotne.

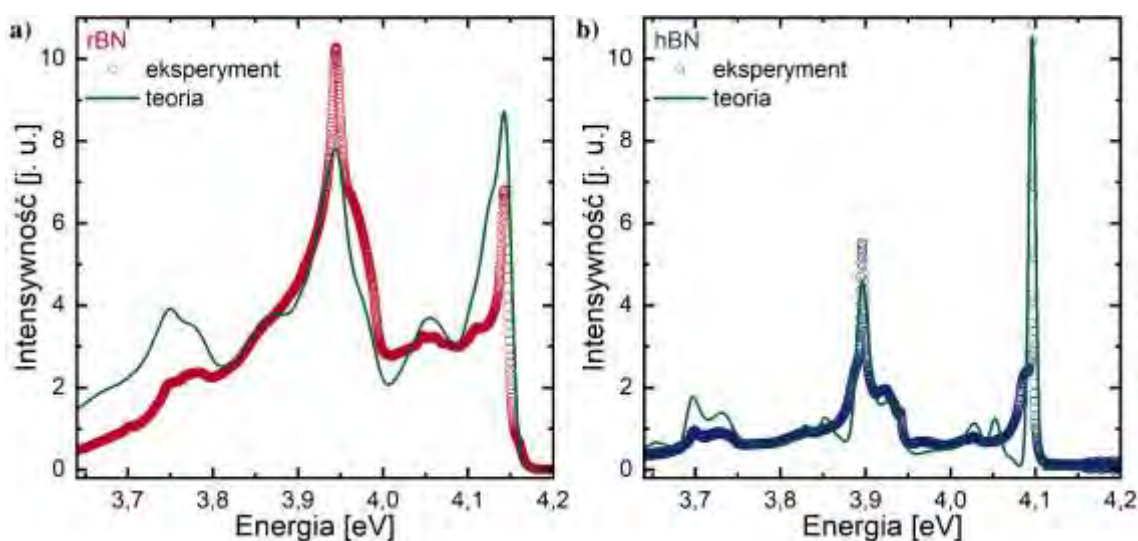


Rys. 5.5 Widma fotoluminescencji czasowo rozdzielonej (TRPL) dla próbek referencyjnych a) rBN, b) hBN. Czerwone i niebieskie strzałki wskazują na położenia linii zerofononowych (ZPL) i replik fononowych (PR) odpowiednio dla rBN i hBN. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

Zwykle w półprzewodnikach duża koncentracja defektów prowadzi do nasilenia rekombinacji nieradiacyjnej, a tym samym do istotnego skrócenia czasu zaniku emisji [456,457]. Fakt, że w naszych badaniach nie obserwujemy znaczących różnic pomiędzy wysokiej jakości kryształem objętościowym hBN a próbkami otrzymanymi metodą MOCVD, można wyjaśnić niewielkim nakładaniem się funkcji falowych centrów barwnych z innymi defektami obecnymi w materiale. Zarówno ucieczka termiczna nośników, jak i proces tunelowania są blokowane przez wysokie bariery potencjału, w związku z czym centra barwne pozostają w dużej mierze niewrażliwe na obecność dodatkowych defektów strukturalnych. Zbliżone wartości czasów życia raportowano również w literaturze, co dodatkowo wskazuje na poprawność naszej interpretacji [348,435].

W celu identyfikacji defektu odpowiedzialnego za obserwowaną luminescencję porównaliśmy uzyskane wyniki eksperymentalne z obliczeniami teoretycznymi dotyczącymi emisji w analizowanym zakresie widmowym [441]. Analiza ta wskazała na dimer węglowy $C_B C_N$ jako najbardziej prawdopodobnego kandydata. W kolejnym kroku przeprowadziliśmy spolaryzowane spinowo obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. Density Functional Theory), aby wyznaczyć widma emisji defektu $C_B C_N$ w sp^2 -BN dla różnych ułożeń kolejnych warstw atomowych. Aby to zrobić, opracowaliśmy zmodyfikowaną, wielokonfiguracyjną metodę Δ SCF, która odwzorowuje

spinowo adaptowane funkcje falowe w obliczeniach sił dla optycznego stanu wzbudzonego [434]. Metodę tę zastosowaliśmy do periodycznie powtarzającego się układu, który ma symulować nieskończoną liczbę warstw atomowych. Otrzymane linie emisji modelowaliśmy z uwzględnieniem efektywnego poszerzenia poprzez przypisanie funkcji Gaussa do każdego z aktywnych modów. Poszerzenie to może wynikać z lokalnych modyfikacji ułożenia warstw, takich jak skręcenie prowadzące do turbostratyczności.

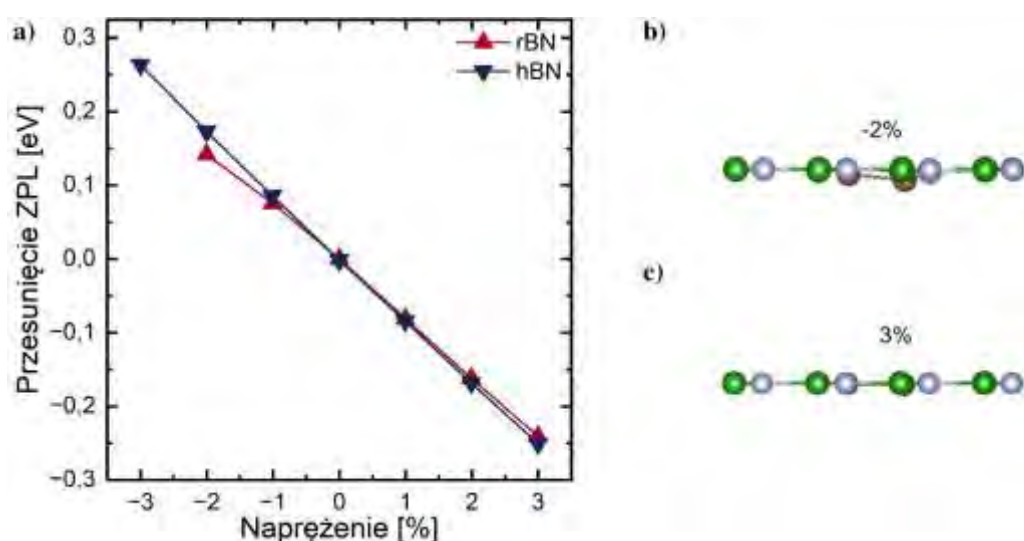


Rys. 5.6 Porównanie widm otrzymanych na drodze obliczeń teoretycznych (ciągłe linie) z danymi eksperymentalnymi (kółka) dla a) rBN i b) hBN. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

Uzyskane na drodze obliczeń widma dla defektu $C_B C_N$ przedstawiamy na Rys. 5.6. Wykazują one bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi zarówno w przypadku rBN jak i hBN. Energia linii zerofononowej została wyznaczona jako 4,21 eV dla rBN oraz 4,09 eV dla hBN. Osiągnięta zgodność jest szczególnie istotna, ponieważ standardowa metoda Δ SCF zazwyczaj zaniża energię ZPL dla defektu $C_B C_N$ o około 0,5 eV [452]. W literaturze stosowano poprawki do energii wzbudzenia, jednak nie obejmowały one korekty sił [449,452]. W naszych obliczeniach kluczowe okazało się również precyzyjne wyznaczenie sił w stanie wzbudzonym, co pozwoliło na bardzo dobre odtworzenie eksperymentalnych widm $C_B C_N$ w rBN [434].

Szczególnie interesujące różnice pomiędzy obliczonymi widmami hBN i rBN dotyczą replik fononowych. Największe rozbieżności obserwujemy w zakresie fononów

o symetrii A_{2u} , czyli modów drgań prostopadłych do płaszczyzny warstw, a także w obszarze niskoenergetycznych fononów akustycznych. Zgodnie z oczekiwaniami, w hBN wkład fononu A_{2u} nie jest widoczny, ponieważ defekt $C_B C_N$ zawiera się w płaszczyźnie warstwy o hybrydyzacji sp^2 . W przypadku rBN eksperymentalnie zidentyfikowaliśmy wkład fononu A_{2u} przy energii około 92,6 meV, co wiążemy z deformacją poza płaszczyzną. Kolejna istotna różnica między politypami dotyczy pojawienia się niskoenergetycznych fononów związanych z drganiami poza płaszczyzną przy około 20 meV. W eksperymencie efekt ten widoczny jest jako asymetryczne poszerzenie linii zerofononowej dla rBN. Co istotne, podobnego wyraźnego poszerzenia nie obserwowano dla emisji defektowej w bBN [167]. Wynika to z symetrii defektu $C_B C_N$. W hBN i bBN posiada on symetrię C_{2v} , co skutkuje brakiem sprzężenia funkcji falowych typu A_1 z fononami A_2 . W rBN symetria obniża się do C_{1h} , co znosi to ograniczenie i prowadzi do dodatkowego poszerzenia widma wynikającego z udziału fononów. Skumulowany efekt fononów poza płaszczyzną w rBN przejawia się jako deformacja sieci o około 3° poza płaszczyznę warstwy atomowej dla defektu w stanie wzbudzonym. Z drugiej zaś strony istnienie deformacji może indukować naprężenia materiału. To z kolei tworzy wątpliwość, czy obserwowane przesuwanie się widm, nie jest wynikiem



Rys. 5.7 Wpływ naprężenia dwuosiowego na defekt $C_B C_N$. a) Zależność teoretyczna energii linii zerofononowej od naprężenia dla rBN (czerwony) i hBN (granatowy). Zmiana geometrii sieci w stanie wzbudzonym dla rBN poddanego naprężeniu b) -2% oraz c) 3%. Zielone, szare i brązowe kulki reprezentują odpowiednio atomy boru, azotu i węgla. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

naprężeń w materiale. Aby się o tym przekonać, wykonaliśmy kolejne obliczenia. Na Rys. 5.7a) widzimy, że energią ZPL zmniejsza się wraz z naprężeniem dwuosiowym. Co ciekawe, zależność dla hBN jest liniowa, podczas gdy dla rBN nie jest. Wynika to z zauważalnego odkształcenia dimera węglowego poza płaszczyznę w stanie wzbudzonym dla rBN, co przedstawiamy na Rys. 5.7b).

Zaprezentowane wyniki wskazują bardzo dobrą zgodność danych eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi dla defektu $C_B C_N$. Pozwala nam to jednoznacznie przypisać obserwowaną emisję temu właśnie centrum barwnemu. Interpretacja ta jest spójna z powszechną obecnością węgla w technologii MOVPE, w której stosowany jest trietylobor zawierający sześć atomów węgla w cząsteczce. Co więcej, najmniejszy możliwy klaster węglowy, czyli dimer C_2 , jest naturalnym elementem struktury tego prekursora, co dodatkowo wzmacnia zasadność proponowanego mechanizmu powstawania obserwowanej luminescencji.

Podsumowanie

Polimorfizm jest interesującym zjawiskiem obserwowanym w warstwowym azotku boru, które prowadzi do powstawania efektów fizycznych niedostępnych dla powszechnie badanego hBN. Jednak chcąc zgłębiać ten temat, należy przede wszystkim nauczyć się w łatwy i efektywny sposób rozróżniać poszczególne politypy. Omawiane w tym rozdziale badania skupiają się na opisie opracowanej przez nas przystępnej metody identyfikacji politypu azotku boru. W pierwszym kroku przygotowaliśmy próbki referencyjne rBN i hBN, dla których mogliśmy przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej w jednoznaczny sposób określić polityp. Następnie pokazaliśmy, że charakterystyczna dla tego materiału luminescencja defektowa obserwowana w ultrafiolecie z linią zerofononową w okolicach 4,1 eV jest wrażliwa na polityp materiału. Obserwowane linie są bardzo wąskie i ulegają wyraźnemu przesunięciu przy zmianie ułożenia kolejnych warstw atomowych. Zarejestrowaliśmy energie ZPL równe 4,096 eV oraz 4,143 eV, które na podstawie wyników dyfrakcji rentgenowskiej przypisaliśmy odpowiednio emisji defektowej w hBN oraz rBN. Różnica energii $\Delta E_{ZPL} = 47$ meV jest znacznie większa niż

szerokości połówkowe linii, wynoszące około 8 meV, co umożliwia jednoznaczne rozróżnienie politypów warstwowego BN na podstawie analizy widm fotoluminescencji.

W przeprowadzonych przez nas badaniach wykorzystaliśmy emisję defektu $C_B C_N$ jako swoistą sondę sekwencji ułożenia warstw. Jednocześnie należy przypuszczać, że również inne defekty mogą wykazywać wrażliwość na ułożenie warstw atomowych w azotku boru. Eksperymenty przeprowadzone przez inne grupy badawcze wstępnie potwierdzają nasze przypuszczenia [458].

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacji: **J. Iwański***, K. P. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, M. Wójcik, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Pershin*, A. Gali*, J. Binder, A. Wysmołek, Revealing polytypism in 2D boron nitride with UV photoluminescence, *npj. 2D Mater. Appl.* **8** 72 (2024), DOI: 10.1038/s41699-024-00511-7.

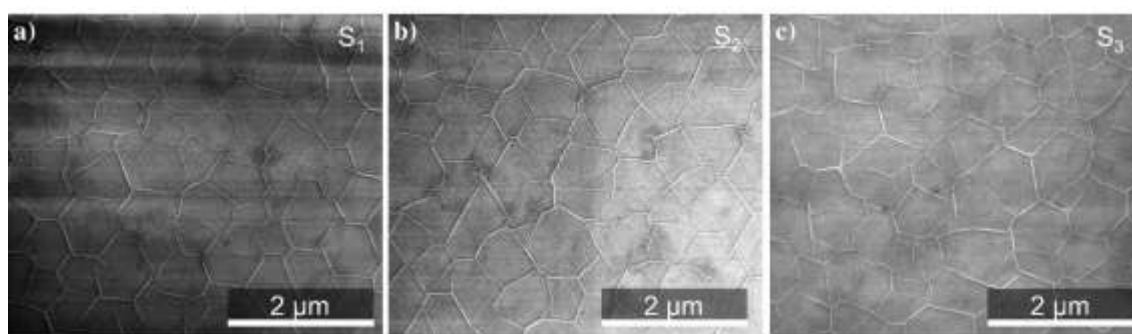
Podziękowania

Opracowanie skutecznej metody do identyfikacji politypów azotku boru nie byłoby możliwe bez wysiłku i wsparcia grupy świetnych naukowców. Chciałbym za nie serdecznie podziękować. W szczególności dziękuję Krzysztofowi Koronie za pomiary i interpretację widm fotoluminescencji, Mateuszowi Tokarczykowi za pomiary i analizę danych związaną z dyfrakcją rentgenowską jak również obrazowanie przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, Krzysztofowi Pakule i Aleksandrze Dąbrowskiej za wyhodowanie próbek metodą MOCVD, Songowi Li, Antonowi Pershinowi i Adamowi Gali za opracowanie metod obliczeniowych dedykowanym tym badaniom oraz przeprowadzenie symulacji widm, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w tę część badań dotyczył projektowania eksperymentów, koordynacji i planowania badań, przygotowania próbek do pomiarów XRD, analizy danych i interpretacji wyników.

5.2. Parametry wzrostu determinujące powstawanie hBN i rBN

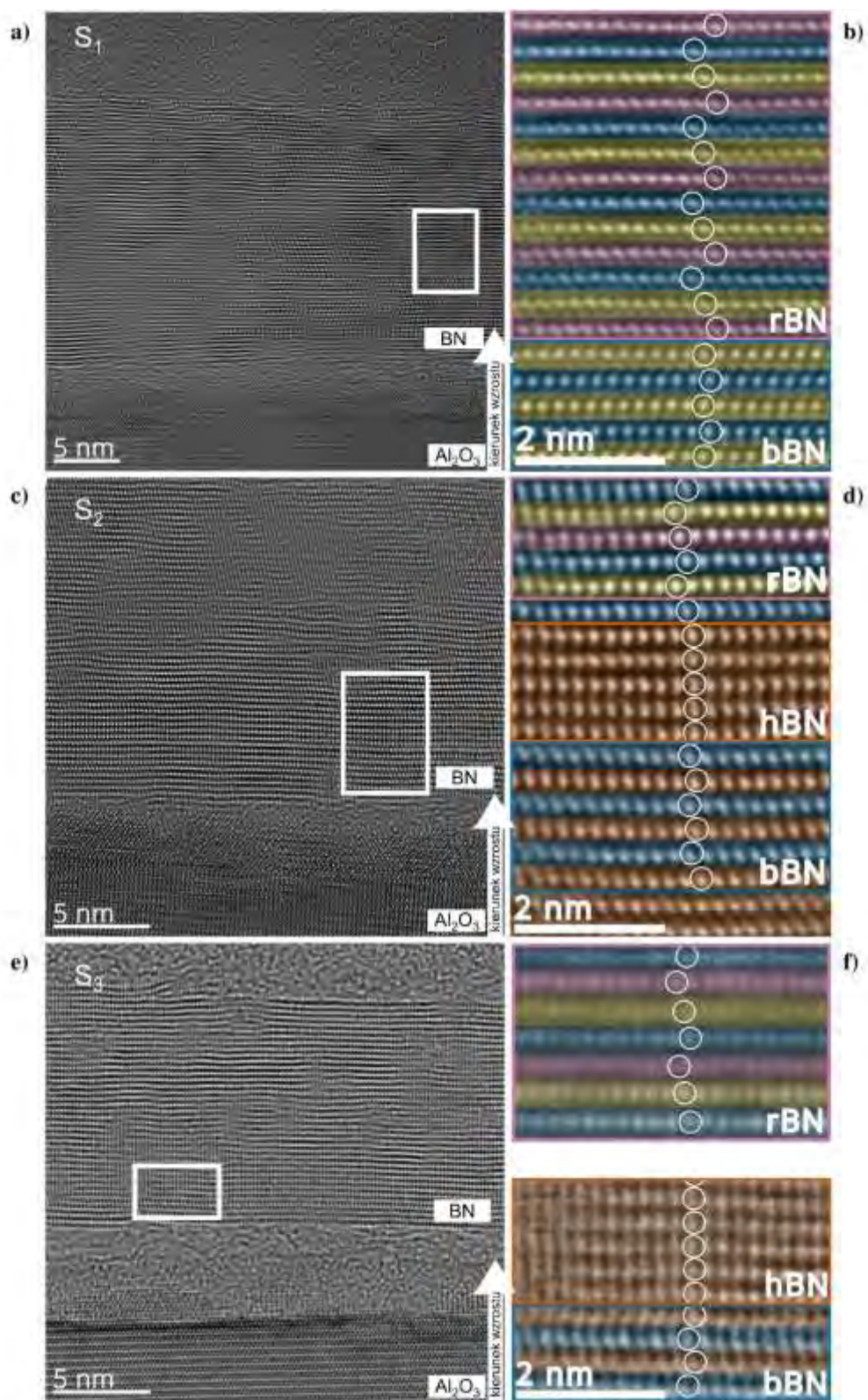
Jak pokazaliśmy w poprzednim podrozdziale, w procesie MOCVD możliwy jest wzrost warstw rBN złożonych z losowo zorientowanych płatków. O ile przygotowanie tego rodzaju próbki było istotne z perspektywy opracowania wiarygodnej metody identyfikacji politypu, tak w przypadku większości zastosowań wymagane są jednak płaskie, wysokiej jakości warstwy sp^2 -BN. Pojawia się więc kluczowe pytanie, czy poprzez odpowiednią modyfikację parametrów wzrostu MOVPE można sterować składem politypowym materiału epitaksjalnego o dobrej jakości krystalicznej. Aby zweryfikować na ogólnym poziomie tę możliwość, wyhodowaliśmy serię trzech próbek w nieznacznie zmienionych warunkach technologicznych: S_1 , S_2 , S_3 . Próbkę te wyhodowaliśmy metodą dwuetapową w taki sposób, że bufor CFG wzrastał przez 10 min w temperaturze 1300 °C, a warstwa właściwa FME w 1400 °C. Jedyną różnicą między próbkami był czas, w którym została zwiększana temperatura z 1300 °C do 1400 °C. Było to 15 min, 8 min i 5 min odpowiednio dla S_1 , S_2 , S_3 . Należy zwrócić uwagę na to, że niezależnie od czasu potrzebnego na zwiększenie temperatury moment rozpoczęcia fazy FME był taki sam dla wszystkich próbek. W praktyce oznacza to, że etap ten rozpoczynał się dla nieco innej temperatury dla każdej z próbek oraz każda z próbek była hodowana inny okres czasu w 1400 °C. Różnice te nie są jednak duże.



Rys. 5.8 Obraz powierzchni próbek a) S_1 , b) S_2 , c) S_3 otrzymane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

Na Rys. 5.8 przedstawiamy obrazy ze skaningowej mikroskopii elektronowej dla otrzymanych próbek. Ich morfologia istotnie różni się od tej obserwowanej dla próbki referencyjnej rBN z rozdziału 5.1. Powierzchnia próbek jest płaska i bez nieregularnych

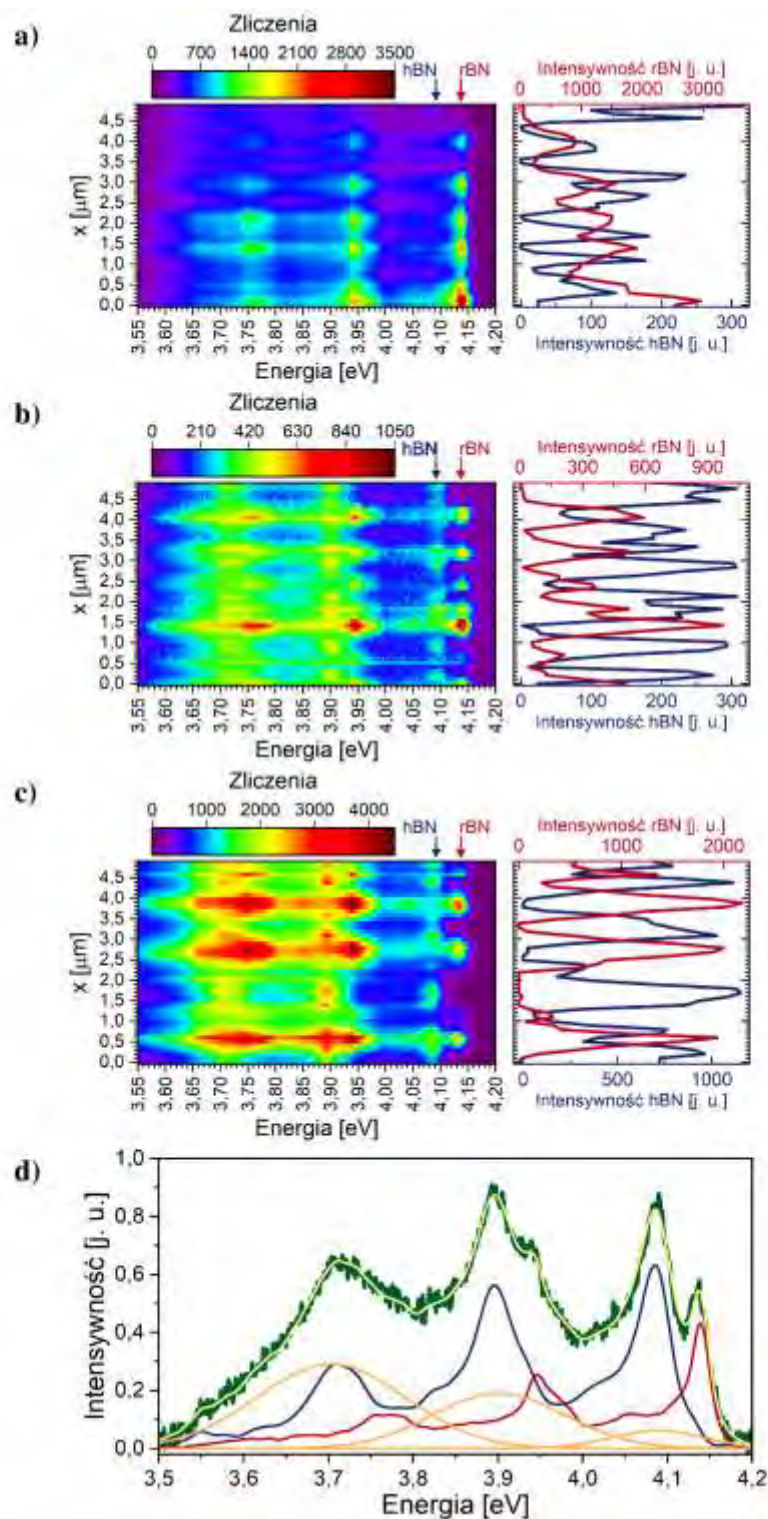
wytrąceń krystalicznych. Widoczna jest również sieć charakterystycznych zmarszczek diskutowana w rozdziale 4. Wszystkie trzy próbki wydają się bardzo podobne do siebie. Podobieństwa występują również w przypadku pomiarów innymi technikami pomiarowymi. Z analizy danych XRD wynika, że każda z próbek składa się z dwóch faz krystalicznych o stałych sieciowych wynoszących dla S_1 : 3,33 Å i 3,35 Å, dla S_2 : 3,33 Å i 3,35 Å, dla S_3 : 3,34 Å i 3,38 Å. Wartości te są zgodne z oczekiwaną wartością dla BN 3,33 Å [160]. Świadczy to o bardzo dobrej jakości krystalicznej, którą odzwierciedlają również małe wartości parametru tłumienia γ otrzymane w wyniku pomiarów FTIR dla modu E_{1u} . Zawiera się on w przedziale 17,4-18,4 cm^{-1} . Z kolei nieco zwiększona wartość energii modu E_{1u} dla tej serii próbek znajduje się w przedziale 1367,1-1367,5 cm^{-1} najprawdopodobniej wynika z naprężeń powstałych podczas chłodzenia materiału. Bardziej znaczące różnice między próbkami można dostrzec w ich grubościach. Wynoszą one 19,9 nm, 17,5 nm i 15,3 nm odpowiednio dla próbek S_1 , S_2 i S_3 . Różne grubości najprawdopodobniej wynikają z faktu, że każda z próbek rosła różną ilość czasu w temperaturze 1400 °C. Wyższa temperatura z kolei wpływa na obniżenie prędkości wzrostu w wyniku desorpcji, co diskutowaliśmy w rozdziale 4.1.



Rys. 5.9 Obrazy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla próbek a), b) S_1 , c), d) S_2 , e), f) S_3 . Obrazy b), d), f) przedstawiają wybrany, zaznaczony fragment odpowiadającym im obrazów a), c), e). Nałożone na nie półprzezroczyste, kolorowe kształty wskazują na ułożone w ten sam sposób warstwy. Białe obręcze zostały dorysowane, aby łatwiej było śledzić przesunięcia kolejnych warstw atomowych.

Mimo licznych podobieństw między próbkami obserwowanymi między innymi w SEM, XRD, FTIR, charakteryzują się one różnicami ze względu na skład politypowy. Na Rys. 5.9 prezentujemy obrazy HRTEM dla próbek S_1 , S_2 i S_3 . Analiza mikroskopowa jednoznacznie wskazuje na obecność wszystkich trzech politypów w badanych próbkach. Należy również zaznaczyć, że powinno się być ostrożnym w ocenie składu ilościowego poszczególnych politypów na podstawie pojedynczych obrazów, ponieważ przedstawiają one jedynie mały wycinek próbki. Wiarygodna interpretacja powinna opierać się na analizie wielu zdjęć z różnych obszarów lamelki oraz próbki. Tego rodzaju podejście pozwoliło nam na dostrzeżenie istotnych różnic między analizowanymi próbkami. Próbka S_1 (Rys. 5.9a, b) charakteryzuje się najwyższym udziałem rBN, przy czym pozostałe politypy występują w mniejszości. Z kolei w próbce S_3 (Rys. 5.9e, f)) dominującą fazą jest hBN, choć obecność innych politypów jest nadal wyraźna. Próbka S_2 (Rys. 5.9c, d)) wykazuje najmniejszą jednorodność politypową, co umożliwia łatwe wskazanie każdego z politypów.

Ponieważ wysokorozdzielcza mikroskopia HRTEM dostarcza informacji jedynie o lokalnej strukturze krystalicznej, zdecydowaliśmy się uzupełnić analizę o hiperspektralne pomiary katodoluminescencji warstw odłożonych na podłoże krzemowe. Transfer na przewodzące podłoże był niezbędny i pozwolił na odprowadzanie gromadzącego się podczas pomiaru ładunek, co wpływa na redukcję dryftu obrazu. Pomiary przeprowadziliśmy wzdłuż losowo wybranych linii o długości 5 μm , przy średnicy wiązki 3 nm i kroku skanowania 100 nm. Sygnał luminescencji widoczny na Rys. 5.10a)-c) występuje jedynie w wybranych fragmentach linii, co jednoznacznie wskazuje, że odpowiedź optyczna materiału ma charakter defektowy, a same defekty nie są rozmieszczone jednorodnie w objętości próbki. Wzdłuż analizowanych linii obserwujemy wyraźne zmiany intensywności linii zerofononowej, a także zmienność stosunku składowych spektralnych przypisywanych rBN i hBN, które zaznaczyliśmy strzałkami. Ze względu na niski stosunek sygnału do szumu nie byliśmy w stanie jednoznacznie zidentyfikować wkładu pochodzącego od bBN przy 4,16 eV.

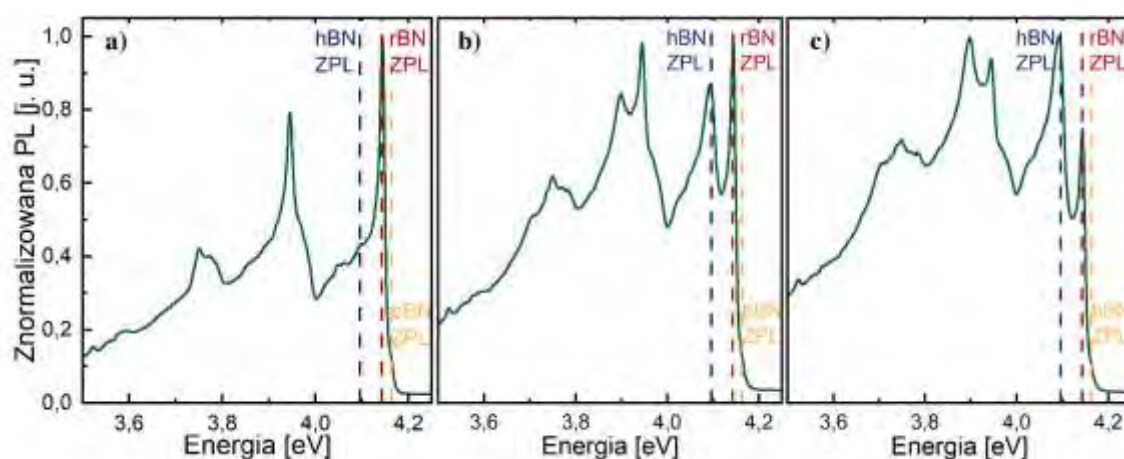


Rys. 5.10 Hiperspektralne skany liniowe katodoluminescencji otrzymane wzdłuż linii o długości 5 μm dla próbek a) S_1 , b) S_2 , c) S_3 . Krzywe w prawych częściach obrazków wskazują na intensywność składowych przypisywanych do rBN (czerwona) i hBN (granatowa). d) Przykładowe widmo katodoluminescencji dla próbki S_1 (zielona linia) wraz z dopasowaną krzywą (żółta linia). Czerwona i granatowa linia odpowiadają składowym przypisanym odpowiednio do rBN i hBN. Pomarańczowe linie odpowiadają sygnałowi tła wynikającego z drobnych przekreśień kolejnych warstw atomowych. Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

Aby nadać analizie charakter ilościowy, rozłożyliśmy otrzymane widma na pięć składowych. Ze względu na zmieniający się skład politypowy badanych próbek, mogliśmy wyodrębnić ze skanów liniowych widma zawierające tylko jedną linię zerofononową, którą przypisujemy konkretnemu politypowi. Na podstawie tych punktów eksperymentalnych otrzymaliśmy zatem komponenty odpowiadające „czystemu” rBN oraz hBN. Komponent związany z bBN nie został uwzględniony w analizie ilościowej, ponieważ linia ZPL przy 4,16 eV nie mogła zostać jednoznacznie zidentyfikowana w pomiarach CL. Jak wynika z pomiarów XRD, próbki zawierają również turbostratyczny komponent o nieco większej stałej sieci. Z kolei, jak pokazano w literaturze, tego rodzaju skrócenie kolejnych warstw atomowych może prowadzić do poszerzenia pików [441]. Obliczenia teoretyczne w referowanej pracy były wykonane dla hBN. Jednak płynące z niej wnioski można przenieść również na badania nad rBN i bBN. W przypadku naszych próbek o mieszanym składzie politypowym dodatkowym, możliwym efektem jest gromadzenie się węgla na granicy politypów, co sprawia, że defekt znajduje się w niejednorodnym otoczeniu dielektrycznym. W celu uwzględnienia obu tych efektów wprowadziliśmy do modelu trzy szerokie piki opisane funkcją Gaussa, których położenia ustaliliśmy dla energii odpowiadających odpowiednio linii zerofononowej oraz replikom fononowym 4,09 eV, 3,90 eV, 3,70 eV. Założone szerokości połówkowe tych pików wynosiły odpowiednio 0,13 eV, 0,18 eV, 0,21 eV. Wartości te zostały wyznaczone na podstawie analizy statystycznej opartej na wielu widmach. Procedura dopasowania zastosowana do analizy map hiperspektralnych polegała wyłącznie na modyfikacji intensywności poszczególnych komponentów (składowe rBN, hBN oraz 3 krzywe Gaussa), przy zachowaniu stałości wszystkich pozostałych parametrów. W konsekwencji dopasowanie krzywej do widma eksperymentalnego zostało zredukowane do pięciu parametrów swobodnych, co istotnie upraszcza analizę. Przykładowy rozkład widma na poszczególne składowe przedstawiamy na Rys. 5.10d).

Dopasowując intensywności wszystkich pięciu składowych, wyznaczyliśmy względny wkład rBN i hBN dla każdego z zarejestrowanych widm. Wyniki tej analizy

zawierają się w prawych częściach Rys. 5.10a)-c). Należy podkreślić, że stosunek intensywności poszczególnych składowych nie musi bezpośrednio odzwierciedlać rzeczywistej zawartości procentowej danego politypu w próbce. Wynika to z faktu, że wydajność tworzenia defektów oraz ich odpowiedź optyczna mogą różnić się w zależności od struktury krystalicznej. Widmo CL próbki S_1 (Rys. 5.10a)) jest zdominowane przez komponent rBN, co jest w pełni zgodne z wcześniejszymi obserwacjami HRTEM. W przypadku próbki S_2 (Rys. 5.10b)) obserwujemy wyraźną mieszaninę sygnałów związanych zarówno z rBN, jak i hBN, co potwierdza jej niejednorodny charakter politypowy. Najbardziej intensywny komponent związany z hBN zarejestrowaliśmy dla próbki S_3 (Rys. 5.10c)), w której również w obrazach HRTEM zidentyfikowaliśmy najszersze obszary tej fazy.



Rys. 5.11 Widma fotoluminescencji zmierzone w temperaturze 8 K dla pobudzenia laserem o długości fali 196 nm (6,32 eV) dla próbek a) S_1 , b) S_2 , c) S_3 . Przerywane linie wskazują na położenie energetyczne linii zerofononowych dla hBN (granatowa), rBN (czerwona), bBN (pomarańczowa). Rysunek został przygotowany na podstawie [434].

W celu określenia średniego składu politypowego wykonaliśmy pomiary fotoluminescencji w skali makro z plamką o średnicy około 50 μm . Podobnie jak w przypadku pomiarów CL obserwujemy zmieniające się stosunki intensywności linii ZPL przy 4,14 eV oraz 4,10 eV, co wskazuje na różnice w składzie politypowym między próbkami. Zgodnie z oczekiwaniami wynikającymi z wcześniejszej analizy HRTEM i CL w przypadku próbki S_1 w widmie zaprezentowanym na Rys. 5.11a) dominuje pik przy 4,14 eV wraz z charakterystycznymi replikami fononowymi. Potwierdza to, że w próbce

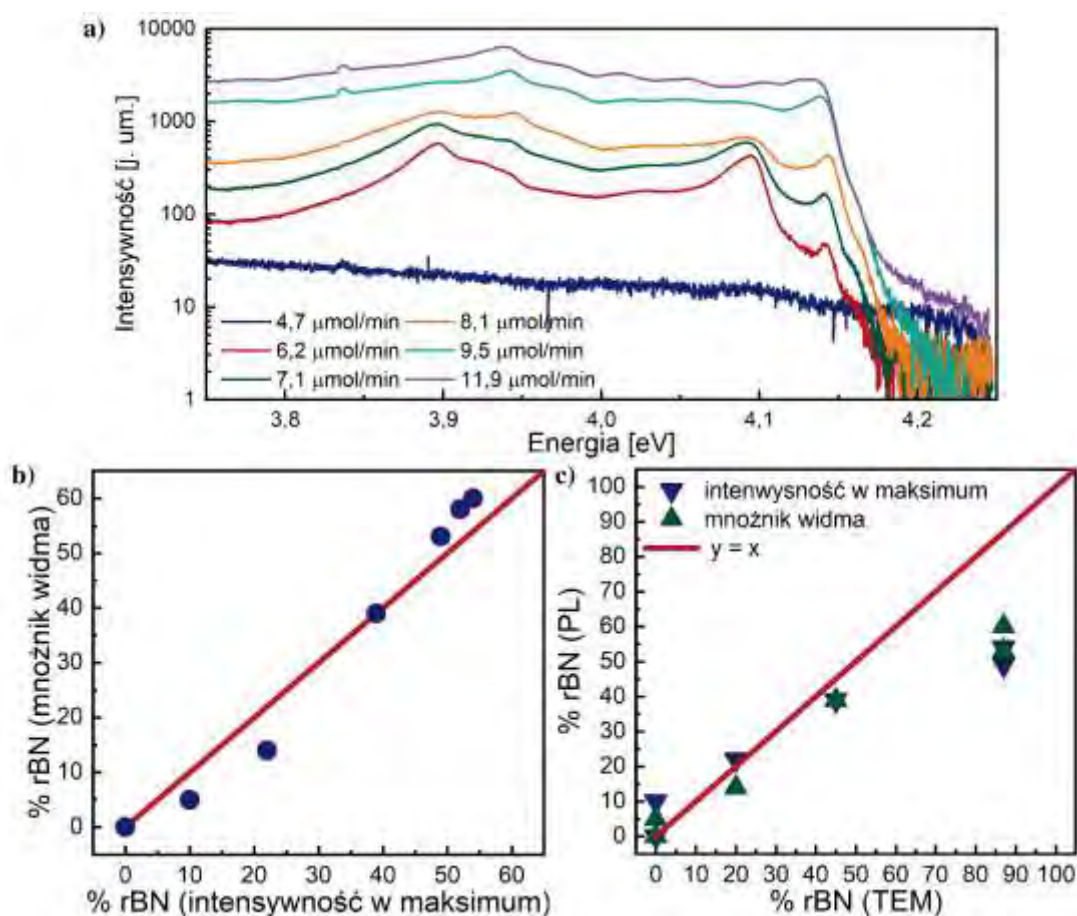
dominuje rBN. W widmach PL próbek S_2 i S_3 (Rys. 5.11b), c)) obserwujemy dwie wyraźnie rozdzielone linie ZPL przy 4,14 eV i 4,10 eV, a zmieniający się stosunek ich intensywności wskazuje na większy udział hBN w próbce S_3 . Co istotne, dzięki uśrednieniu sygnału z dużego obszaru wynikającego z rozmiaru plamki lasera, w widmach makro-PL wszystkich próbek zidentyfikowaliśmy bardzo subtelny sygnał przy 4,16 eV, który przypisujemy bBN, co pozostaje spójne z obserwacjami HRTEM.

Porównanie trzech badanych próbek jednoznacznie pokazuje, że w technologii MOVPE możliwe jest uzyskanie różnych proporcji hBN i rBN poprzez odpowiedni dobór parametrów wzrostu. Nadal jednak otwarte pozostaje pytanie, który czynnik w sposób dominujący determinuje stabilizację konkretnego politypu. Zagadnieniu temu jest poświęcona dalsza część niniejszego rozdziału.

W momencie pisania niniejszej pracy w literaturze istnieją pojedyncze doniesienia dotyczące sterowania wzrostem odpowiedniego politypu przy użyciu technologii MOVPE [161,329]. Moon i in. sugerują, że azotek boru o ułożeniu warstw atomowych w strukturę typu AA można otrzymać poprzez wzrost na przewodzącym azotku galu [161]. W tym przypadku pole elektryczne wynikające z polaryzacji podłoża oraz obecność nośników stabilizuje tę dużo mniej stabilną strukturę kryształu. Z kolei Sharma i in. wskazują na kluczową rolę węgla w procesie tworzenia azotku boru o ułożeniu warstw atomowych typu ABC [329]. Sugerują, że wraz ze wzrostem zawartości węgla w warstwie struktura materiału przechodzi z hBN do rBN, a przy jeszcze większym zwiększaniu koncentracji węgla nawet do fazy turbostratycznej tBN. Przywołana praca zawiera naszym zdaniem pewne nieścisłości. Dlatego postanowiliśmy przeprowadzić własne badania ukierunkowane na znalezienie czynników, które w dominujący sposób wpływają na tworzenie się hBN i rBN w procesie MOVPE z wykorzystaniem podłoży szafirowych.

Aby przekonać się, jak skład politypowy próbki zależy od zawartości węgla w procesie wzrostu, przeprowadziliśmy analizę serii próbek omówionych w rozdziale 4.1, które hodowaliśmy z różnym przepływem prekursora borowego TEB. W tym

związku chemicznym na jeden atom boru przypada sześć atomów węgla. Przepływ



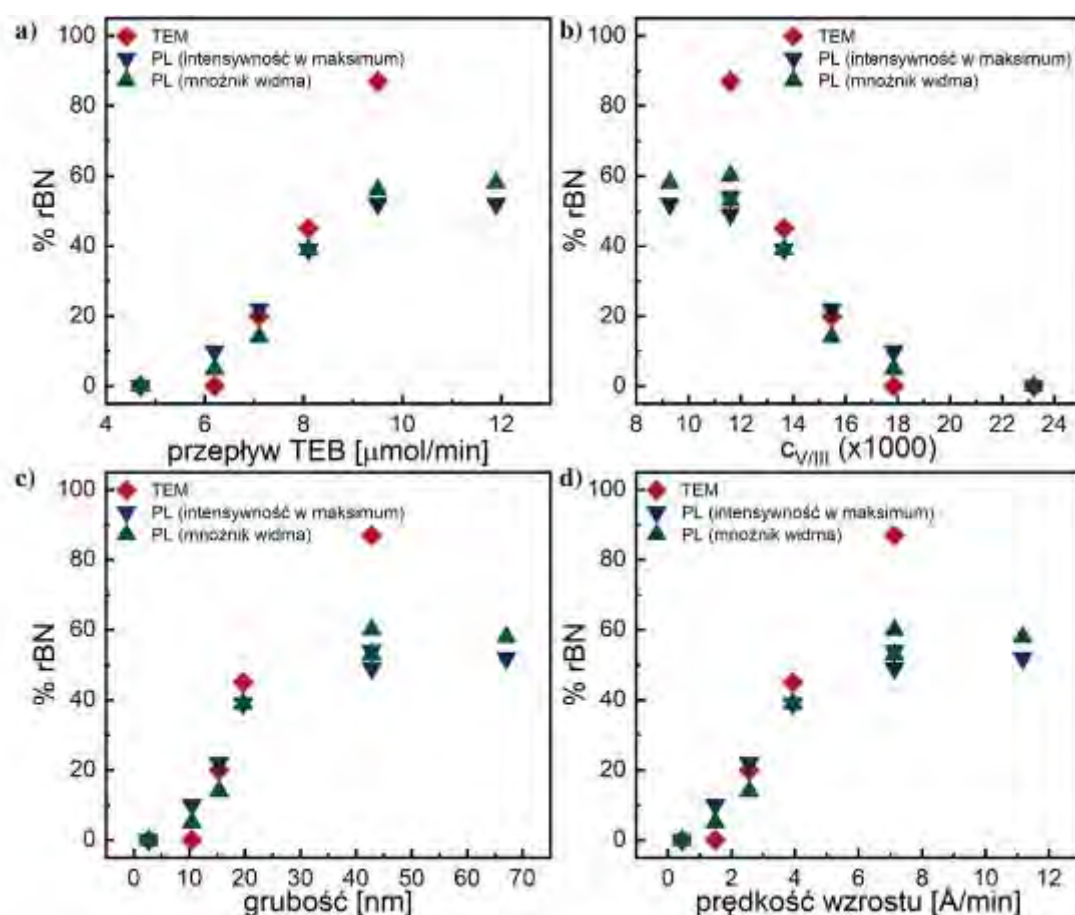
Rys. 5.12 Określanie składu politypowego na podstawie widm fotoluminescencji. a) Widma fotoluminescencji w UV dla serii próbek hodowanych z różnym przepływem TEB. b) Porównanie zgodności dwóch metod określania składu politypowego: szacowanie na podstawie intensywności maksimum piku odpowiadającego ZPL dla rBN i hBN (oś pozioma), szacowanie na podstawie czynników mnożących widma dla czystych rBN i hBN (oś pionowa). c) Porównanie zgodności zawartości rBN wynikającej z pomiarów fotoluminescencji (oś pionowa) z zawartością wynikającą z wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (oś pozioma). Czerwona prosta na panelach b) i c) opisana jest równaniem $y = x$ i nie wynika z dopasowania do punktów na wykresie.

zmienialiśmy w zakresie od 2,4 $\mu\text{mol/min}$ do 12 $\mu\text{mol/min}$. Na Rys. 5.12a) przedstawiamy widma fotoluminescencji w zakresie UV otrzymane dla kolejnych próbek z serii. Możemy na nich dostrzec zarówno piki z maksimum w 4,14 eV jak i 4,10 eV, które przypisujemy emisji z dimera węglowego C_6C_N wbudowanego w strukturę odpowiednio rBN i hBN. Stosunek intensywności tych dwóch zmienia się w zależności od przepływu TEB, co sugeruje różny skład politypowy. Chcąc opisać tę zależność w sposób ilościowy, określimy skład na podstawie otrzymanych widm. W tym celu użyjemy widm referencyjnych hBN i rBN zaczerpniętych z Rys. 5.10d). Mnożąc widma

referencyjne przez czynniki skalujące α_{hBN} i α_{rBN} odpowiednio dla widm referencyjnych hBN i rBN, możemy z rozsądnie dobrą dokładnością odtworzyć widma eksperymentalne. Na tej podstawie otrzymujemy zawartość romboedrycznego azotku boru w warstwie jako $\%rBN = \alpha_{rBN}/(\alpha_{rBN} + \alpha_{hBN})$ oraz analogicznie dla politypu heksagonalnego $\%hBN = \alpha_{hBN}/(\alpha_{rBN} + \alpha_{hBN})$. Alternatywnym i dużo prostszym podejściem jest odczytanie wartości intensywności maksimum pików, dla których przypadają linie zerofononowe dla poszczególnych politypów. Dla tego sposobu określania składu możemy zapisać, że $\%rBN = \max_{4,14}/(\max_{4,14} + \max_{4,10})$ dla zawartości rBN oraz analogicznie $\%hBN = \max_{4,10}/(\max_{4,14} + \max_{4,10})$ dla hBN. Na Rys. 5.12b) przedstawiamy relację między wartościami $\%rBN$ otrzymanymi na podstawie obu opisanych metod. Widzimy, że punkty układają się wzdłuż prostej o nachyleniu 1, co wskazuje na ich zgodność.

Mimo zgodności obu metod w opisie widm fotoluminescencji, musimy upewnić się, że opis ten można przełożyć również na realny skład politypowy próbek. Nie jest bowiem oczywiste, czy prawdopodobieństwo wbudowania się defektu w strukturę obu politypów jest porównywalne podobnie jak intensywność jego odpowiedzi optycznej. W związku z tym przeprowadziliśmy analizę wielu obrazów wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej pochodzących z różnych obszarów lamelki dla każdej z próbek. Na podstawie bezpośredniej obserwacji ułożeń atomów dla otrzymanych obrazów, określiliśmy średnią zawartość politypową dla każdej z próbek. Na Rys. 5.12c) przedstawiamy porównanie wyników otrzymanych z pomiarów PL oraz HRTEM. Widzimy, że dla składów $\%rBN < 50\%$ otrzymane punkty układają się wzdłuż prostej o nachyleniu 1. Na tej podstawie stwierdzamy, że szacowanie zawartości poszczególnych politypów w próbce na podstawie intensywności poszczególnych pików luminescencyjnych jest poprawną metodą ilościową. Rozbieżność między metodami zauważalna jest dla tej serii próbek dla dużych wartości $\%rBN$ wynikających z pomiarów HRTEM. Odchylenia należy uzasadniać powstaniem dodatkowych linii emisyjnych w widmach dla próbek o największym przepływie TEB. Linie te najprawdopodobniej pochodzą od bardziej skomplikowanych defektów węglowych. Jednocześnie zaburzają właściwy odczyt z widma proporcji między wkładami charakterystycznymi dla hBN

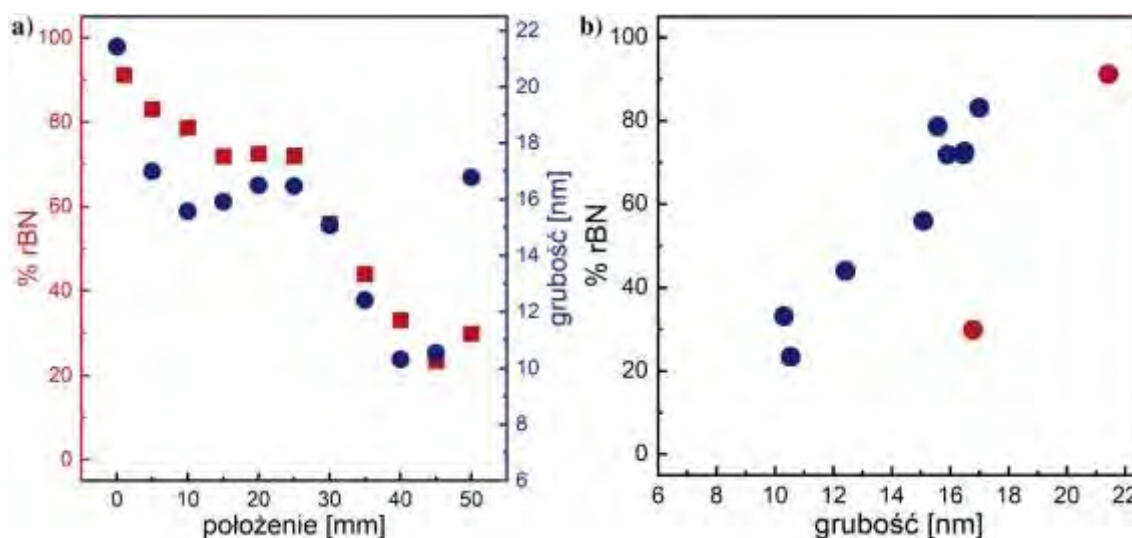
i rBN. Co więcej, próbki te cechują się istotnie większą grubością wynoszącą ~60 nm. Dla porównania próbki z mniejszym przepływem TEB mają grubość < 25 nm. Jednocześnie wraz z czasem trwania wzrostu kolejne warstwy atomowe mogą przekreślić się o mały kąt. To z kolei sprawia, że w HRTEM zamiast dobrze kontrastujących kolumn atomowych obserwujemy płaszczyznę atomową w formie jednorodnego pasa. Tego rodzaju utratę kontrastu wynikającą z drobnej dezorientacji kryształu możemy zaobserwować w niektórych miejscach Rys. 3.15. Opisane zjawisko uniemożliwia jednoznaczną identyfikację politypu dla grubszych próbek. Jednak mimo opisanych trudności, posłużymy się analizą widm PL jako metodą na określenie składu politypowego azotku boru. Należy przy tym pamiętać, że metoda ta nie pozwala na dokładne określenie składu, a jedynie umożliwia jego orientacyjne oszacowanie.



Rys. 5.13 Zawartość rBN w próbkach hodowanych przy różnym przepływie TEB. Każdy z paneli zawiera dokładnie ten sam zestaw danych wyrysowanych jako zależność od: a) przepływu TEB, b) stosunku przepływów $c_{V/III}$, c) grubości warstwy, d) prędkości wzrostu.

Na Rys. 5.13 przedstawiamy, w jaki sposób zmieniała się zawartość rBN dla kolejnych próbek z serii. Chcąc wyrobić sobie wyczucie na temat dokładności oszacowania, na każdym z wykresów wyrysowaliśmy punkty pochodzące z każdej z użytych metod określania składu politypowego. Zgodnie z pracą Sharmy i in. [329] obserwujemy wzrost zawartości rBN wraz z przepływem TEB, który dostarcza do układu węgiel. Jednak rozważając wbudowywanie się pierwiastków w strukturę krystaliczną, powinniśmy zamiast samego przepływu TEB wziąć pod uwagę stosunek $c_{v/III}$ zgodnie z dyskusją z rozdziału 4.1. Zależność $\%rBN(c_{v/III})$ (Rys. 5.13b)) nie przyjmuje jednoznacznej zależności funkcyjnej. Należy przy tym pamiętać, że stosunek przepływu $c_{v/III}$ nie wpływa jedynie na ilość węgla w układzie, lecz również prowadzi do zmiany grubości d próbek na skutek zmian prędkości wzrostu R_g . Zależności $\%rBN(d)$ oraz $\%rBN(R_g)$ przedstawione na Rys. 5.13c) oraz Rys. 5.13d) przypominają zależność liniową. Jednak ze względu na brak zaproponowanego modelu uzasadniającego taką postać nie wykonujemy dopasowań. Jednocześnie dane zawarte na Rys. 5.13d) sugerują, że w przypadku wzrostu azotku boru metodą MOVPE z prędkością poniżej 2 Å/min powinniśmy otrzymywać materiał mocno zdominowany przez hBN. Z kolei szybszy wzrost zmienia proporcję składu na rzecz rBN.

Obserwowane na Rys. 5.13 zależności mogą sugerować, że zawartość węgla podczas wzrostu zmieniana poprzez przepływ TEB nie jest kluczowym czynnikiem determinującym skład politypowy próbki. Przepływ TEB jest jednak parametrem, który wpływa również na inne własności próbki oraz procesy zachodzące podczas wzrostu materiału. W celu zweryfikowania hipotez dotyczących grubości i prędkości wzrostu jako czynników wpływających na powstawanie danego politypu, przygotowaliśmy nową próbkę. Była ona podobna do tej hodowanej z przepływem TEB równym 8 $\mu\text{mol/min}$, jednak zmieniliśmy moce stref grzewczych tak, aby stworzyć pewien gradient temperatury na powierzchni. Ze względu na niejednorodność warunków w komorze reaktora (w szczególności temperatury) prędkość wzrostu różniła się w poszczególnych częściach podłoża. Warto zauważyć, że przepływ TEB i tym samym stosunek przepływu $c_{v/III}$ były takie same dla całej próbki.

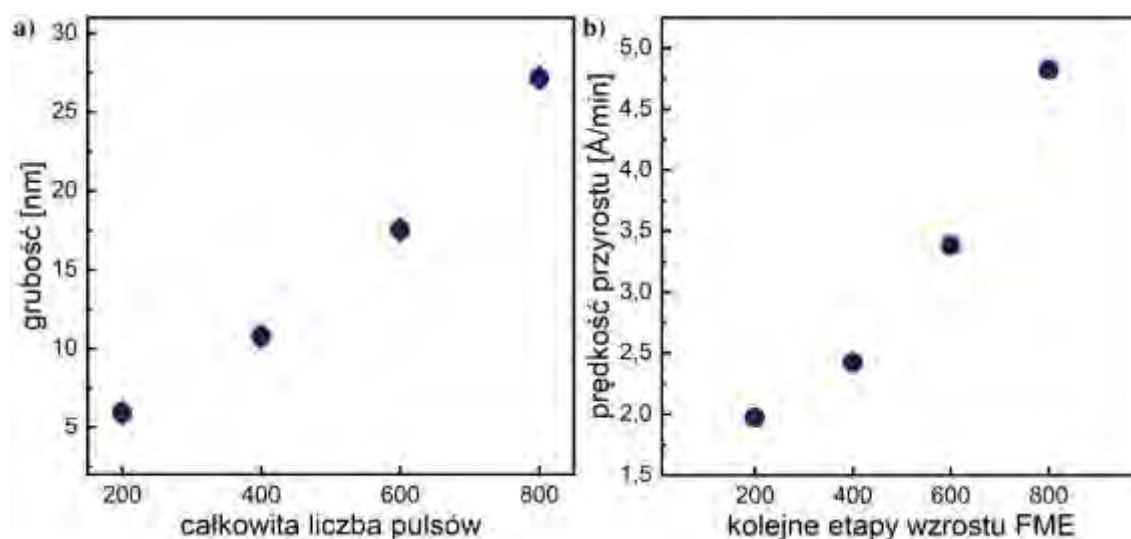


Rys. 5.14 Określenie zawartości rBN na podstawie pomiarów fotoluminescencji dla analizowanej, niejednorodnej próbki. a) Zawartość rBN (lewa oś, czerwone punkty) oraz grubość (prawa oś, granatowe punkty) jako funkcja położenia na podłożu wzdłuż jego średnicy. b) Zależność zawartości rBN od grubości warstwy. Punkty dla pomiarów na skraju podłoża (położenia 0 mm i 50 mm) zaznaczyliśmy na czerwono.

Na Rys. 5.14 przedstawiamy wyniki otrzymane dla pomiarów w kolejnych punktach wzdłuż średnicy podłoża. Widzimy, że zawartość rBN zmienia się w szerokim przedziale od 23% do 91%. Z kolei grubość warstwy w różnych miejscach podłoża określona na podstawie pomiarów FTIR wynosi od 10 nm do 21 nm. Na Rys. 5.14a) bardzo dobrze widoczne jest, że rozkład zawartości rBN na podłożu koreluje się z rozkładem grubości warstwy. Z kolei z Rys. 5.14b) można odczytać, że zależność między tymi dwoma wielkościami jest w przybliżeniu liniowa. Jedynymi punktami odbiegającymi od tego trendu są te przypadające na brzeg podłoża. Zatem odstępstwo może być przypisane odmiennym warunkom brzegowym oraz faktowi, że krawędzie podłoża często są nieco inaczej wypolerowane względem całej reszty podłoża i jest to powszechny problem technologiczny. Dyskutowane właśnie wyniki wydają się podważać hipotezę związaną z uzależnieniem składu politypowego od ilości węgla, wskazując prędkość wzrostu i grubość jako czynniki korelujące się z powstawaniem rBN.

W celu rozdzielenia efektów wynikających z grubości oraz prędkości wzrostu, przygotowaliśmy kolejną serię próbek, które były hodowane w takich samych warunkach CGM i różniły się liczbą powtórzeń pulsów w fazie FME. Było to odpowiednio po 200,

400, 600 i 800 pulsów każdego rodzaju (TEB i NH₃). Zgodnie z intuicją wraz ze wzrostem

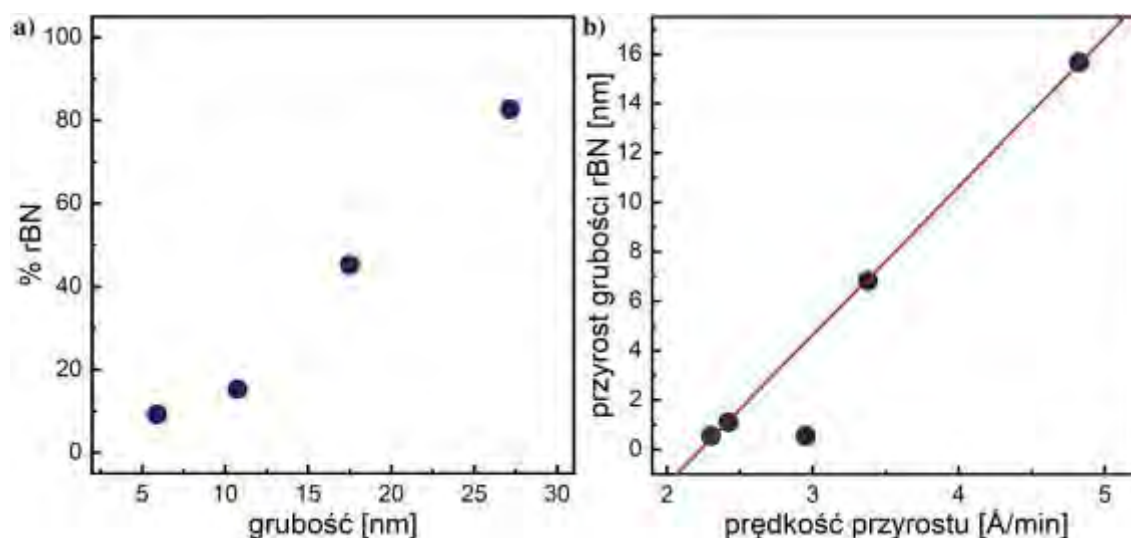


Rys. 5.15 Charakterystyka grubości serii próbek hodowanej z różną liczbą pulsów. a) Zależność całkowitej grubości próbki od liczby użytych pulsów. b) Zależność prędkości przyrostu materiału na poszczególnych etapach wzrostu.

liczby pulsów zwiększa się również grubość warstwy, co przedstawia Rys. 5.15a). Zależność ta nie jest jednak liniowa i wynika ze zwiększania prędkości wzrostu wraz z czasem jego trwania. Zmianę prędkości wzrostu na poszczególnych etapach jego trwania przedstawiamy na Rys. 5.15b). Przygotowując ten obrazek, założyliśmy, że każda kolejna próbka jest sumą próbek poprzednich. W takiej sytuacji całkowitą grubość próbki d widoczną na Rys. 5.15a) możemy zapisać jako:

$$d = \sum_{i \in \{200, 400, 600, 800\}} d_i, \quad (5.1)$$

gdzie d_i jest przyrostem grubości podczas pulsów nadmiarowych względem próbki o mniejszej liczbie pulsów. Zatem wartości prędkości wzrostu R_{gi} przedstawione na Rys. 5.15b) są określone jako $d_i/20$ min (20 min to czas trwania 200 sekwencji pulsów) i nie stanowią średniej prędkości wzrostu dla danej próbki. Wyjątek stanowi próbka z najmniejszą liczbą pulsów, dla której prędkość wzrostu została określona jako jej grubość podzielona przez 30 min, co uwzględnia zarówno 20 min czasu trwania 200 sekwencji pulsów FME jak również 10 min wzrostu bufora hodowanego w warunkach CFG. Widzimy, że prędkość wzrostu zwiększa się z czasem jego trwania.



Rys. 5.16 Zawartość rBN dla próbek z serii hodowanej z różną liczbą pulsów. a) Zależność zawartości rBN od grubości warstwy. b) Zależność przyrostu grubości rBN od prędkości wzrostu danej części warstwy. Zielony punkt został otrzymany w wyniku przeliczenia prędkości wzrostu w fazie FME przy założeniu grubości bufora CFG wynoszącej 1,3 nm. Czerwona prosta stanowi dopasowanie liniowe.

Podobnie jak w przypadku poprzednich próbek, możemy wykreślić zależność zawartości %rBN od grubości również dla tej serii próbek. Na Rys. 5.16a) widzimy, że podobnie do zależności przedstawionej na Rys. 5.14b) dla pojedynczej, niejednorodnej próbki, tak również dla serii próbek o różnych liczbach pulsów obserwujemy około liniowy wzrost zawartości rBN od grubości próbki. Chcielibyśmy określić, na którym etapie wzrostu przybywa najwięcej rBN. W tym celu określiliśmy grubość warstwy rBN dla każdej z próbek jako iloczyn %rBN i całkowitej grubości warstwy otrzymanej na podstawie pomiarów FTIR. Następnie wyznaczyliśmy przyrost grubości rBN między kolejnymi próbkami, ponownie zakładając, że każda z próbek o większej liczbie pulsów składa się z próbki o mniejszej liczbie pulsów wraz z dodatkiem. Jest to analogiczne założenie do przedstawionego w kontekście analizy zmian prędkości wzrostu przy równaniu (5.1). Na Rys. 5.16b) przedstawiamy zależność przyrostu grubości rBN od prędkości przyrostu warstwy. Otrzymane punkty pomiarowe układają się wzdłuż prostej. Jedyne wyjątek stanowi punkt dla próbki hodowanej przez 200 powtórzeń pulsów. Powstałe odstępstwo najprawdopodobniej wynika z faktu, że analizowane próbki wyhodowaliśmy metodą CGM. Zatem przed rozpoczęciem pulsowania, przez 10 minut hodowaliśmy cienki bufor w trybie CFG. W tym etapie powstaje cienka warstwa azotku

boru. Chcąc analizować jedynie przyrost grubości podczas fazy FME podobnie, jak to robimy dla kolejnych punktów pomiarowych, powinniśmy odjąć grubość warstwy buforowej. Przy założeniu, że ma ona 1,3 nm, punkt odpowiadający tej próbce przesuwamy się na wykresie w lewo i leży na linii opisującej punkty dla pozostałych próbek. Przyjęta grubość warstwy buforowej jest trudna do zmierzenia w sposób bezpośredni. Jednak nasze dotychczasowe doświadczenia ze wzrostami w trybie CFG wskazują, że wartość ta zawiera się w typowo obserwowanym zakresie 1-2,5 nm. W wyniku dopasowania prostej otrzymujemy wartość prędkości przyrostu 2,23 Å/min, dla której przyrost rBN przyjmuje wartość 0 nm. Wynik ten jest spójny z dyskusją przedstawioną przy Rys. 5.13d), gdzie wskazaliśmy prędkość 2 Å/min jako graniczną, poniżej której otrzymany materiał będzie zdominowany przez hBN.

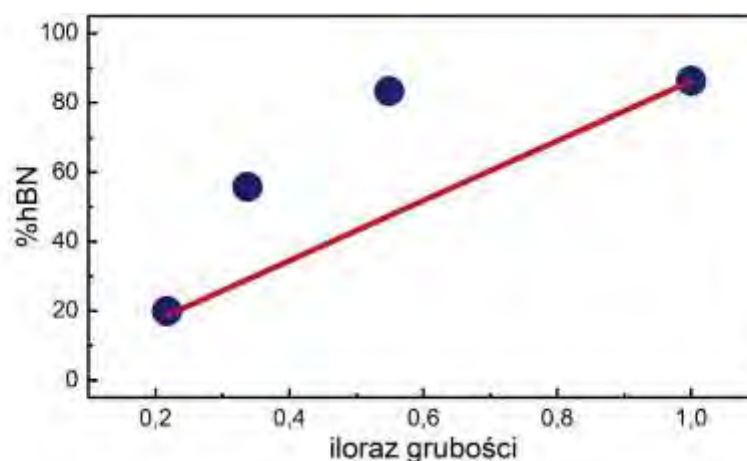
Analiza obrazów HRTEM wskazuje, że typowo hBN tworzy się w obszarach bliżej podłoża, podczas gdy przy powierzchni grubszych próbek najczęściej obserwuje się rBN. To rodzi pytanie, czy hBN tworzy się podczas całego procesu wzrostu, czy być może jedynie na początku powstaje cienka warstwa hBN, a zmiana grubości poprzez przyrost rBN powoduje zmianę w zawartości procentowej odpowiedniego politypu. Hipoteza o tym, że hBN tworzy się jedynie na początku wzrostu a później przyrasta już tylko rBN, została również zasugerowana w pracy Sharmy i in. [329]. Przy takim modelu wzrostu zawartość $\%hBN = d_{hBN}/d$ (gdzie d_{hBN} i d to odpowiednio grubość warstwy hBN i całkowita grubość warstwy BN) dla kolejnych próbek powinna zmieniać się w następujący sposób:

$$\frac{\%hBN_{200}}{\%hBN_i} = \frac{d_{hBN200}}{d_{200}} \cdot \frac{d_i}{d_{hBNi}}, \quad (5.2)$$

gdzie $i \in \{200, 400, 600, 800\}$ indeksuje kolejne próbki hodowane z odpowiednią liczbą powtórzeń pulsów. Korzystając z założenia omawianego modelu $d_{hBNi} = d_{hBN200}$, wyrażenie (5.2) możemy przekształcić do postaci:

$$\%hBN_i = \frac{d_{200}}{d_i} \cdot \%hBN_{200}. \quad (5.3)$$

Zatem zawartość hBN w kolejnych próbkach powinna zmieniać się liniowo z ilorazem ich grubości, a współczynnik nachylenia odpowiadałby wtedy wartości %hBN. Na Rys. 5.17 widzimy jednak, że zależność %hBN(d_{200}/d_i) nie jest liniowa. Oznacza to, że na kolejnych etapach wzrostu przybywa zarówno hBN jak i rBN.



Rys. 5.17 Zależność zawartości hBN od ilorazu grubości kolejnych próbek. Linią zaznaczyliśmy prostą opisaną równaniem (5.3).

Podsumowanie

Wzrost wybranego politypu azotku boru przy użyciu MOVPE stanowi duże wyzwanie technologiczne. Jednak dobierając w odpowiedni sposób parametry wzrostu, możliwe jest wpływanie na zawartość politypową otrzymanego materiału, co potwierdzają wyniki HRTEM i PL. Często jednak otrzymuje się mieszaninę hBN i rBN o różnych proporcjach, które zmieniają się w przestrzeni, na co wskazują pomiary CL. W literaturze istnieją różne hipotezy dotyczące czynników decydujących o powstawaniu odpowiedniego politypu. Jedna z nich wskazuje na dominującą rolę węgla w procesie wzrostu i sugeruje, że im więcej zanieczyszczenia w kryształach tym szybciej otrzymamy z hBN inne politypy o mniejszej symetrii, tj. rBN lub nawet tBN. Druga zaś zakłada, że zawsze w początkowej fazie wzrostu powstaje hBN, a w dalszej kolejności rośnie już tylko rBN. Hipotez tych nie potwierdzają wyniki naszych badań.

Chcąc określić czynniki wpływające na powstawanie odpowiedniego politypu, opracowaliśmy metodę ilościowego określenia składu politypowego próbki. Opiera się ona na analizie intensywności sygnału fotoluminescencji pochodzącej od dimera

węglowego $C_B C_N$ obserwowanej w okolicy 4,1 eV. Intensywność ta skaluje się liniowo z grubością materiału o danym politypie, na co wskazują obrazy HRTEM. W wyniku analizy otrzymanych danych dla serii próbek hodowanych z różnym przepływem TEB, próbki hodowanej z niejednorodnym rozkładem temperatury oraz serii próbek hodowanych z różną liczbą powtórzeń pulsów w warunkach FME doszliśmy, że istotnym czynnikiem prowadzącym do powstania rBN jest prędkość wzrostu. Dane wskazują, że materiał rosnący z prędkością poniżej 2 Å/min jest zdominowany przez hBN, podczas gdy coraz szybszy wzrost prowadzi do powstawania większych ilości rBN. Prędkość wzrostu jest wypadkową różnych parametrów technologicznych. Dlatego otrzymany wynik traktujemy jako punkt wyjścia do dalszych badań, które byłyby ukierunkowane na sprawdzenie czy prędkość wzrostu jest czynnikiem decydującym niezależnie od zestawu zastosowanych parametrów procesowych.

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacji: **J. Iwański***, K. P. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilśka, M. Wójcik, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Pershin*, A. Gali*, J. Binder, A. Wyszmołek, Revealing polytypism in 2D boron nitride with UV photoluminescence, *npj. 2D Mater. Appl.* **8** 72 (2024), DOI: 10.1038/s41699-024-00511-7.

Podziękowania

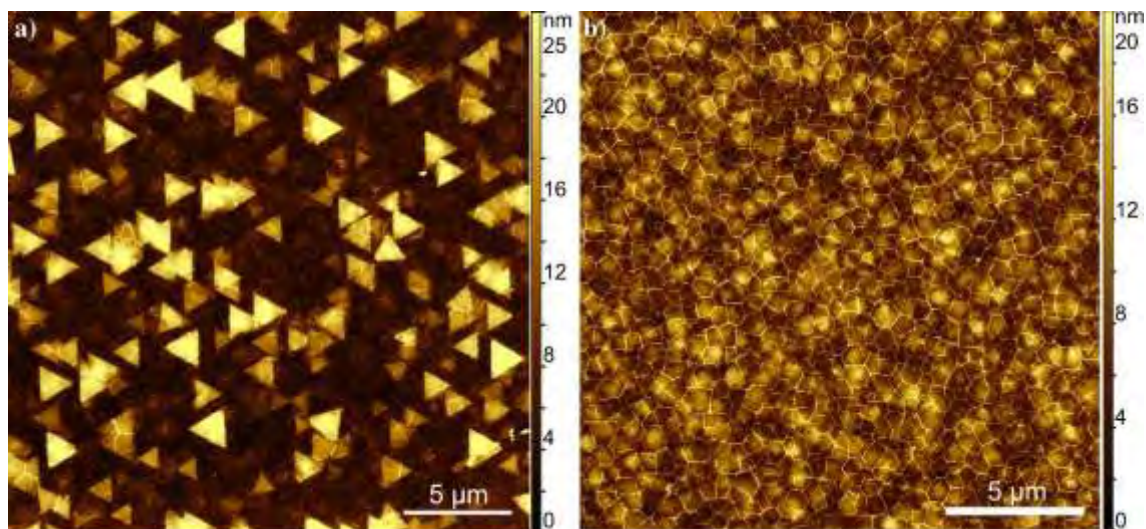
Określenie czynników wpływających na wzrost konkretnego politypu azotku boru w procesie MOVPE było wieloetapowym badaniem. Chciałbym podziękować osobą, bez których etapy te nie mogłyby się zakończyć sukcesem. W szczególności dziękuję Krzysztofowi Koronie za pomiary i interpretację widm fotoluminescencji, Mateuszowi Tokarczykowi za pomiary i analizę danych związanych z dyfrakcją rentgenowską jak również za obrazowanie próbek przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, Aleksandrze Dąbrowskiej za wyhodowanie próbek, Marcie Bilskiej za przygotowanie lametek do pomiarów TEM, Wiktorii Zajkowskiej-Pietrzak za pomiary i analizę obrazów HRTEM, Maciejowi Wójcikowi za pomiary HRTEM, Izabeli Rogali za analizę obrazów

HRTEM, Sławomirowi Kretowi za udostępnienie aparatury do pomiarów HRTEM, Annie Reszce i Bogdanowi Kowalskiemu za pomiary CL, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w prowadzone badania dotyczył pomiarów i analizy danych FTIR, części pomiarów fotoluminescencji, analizy danych i dyskusji wyników otrzymanych wszystkimi prezentowanymi metodami, ich interpretacji, stawiania i weryfikowania hipotez badawczych.

5.3. Tworzenie domen rBN w macierzy hBN

Wyniki w poprzednich podrozdziałach dostarczyły nam narzędzi do identyfikacji politypów azotku boru. W dalszej części zidentyfikowaliśmy czynniki, które sprzyjają powstawaniu w procesie MOVPE ciągłej warstwy konkretnego politypu. Kolejnym krokiem w stronę zwiększenia kontroli wzrostu politypów jest sterowanie ich rozkładem przestrzennym. Temu zagadnieniu poświęcony jest niniejszy podrozdział, w którym zaprezentujemy własności domen rBN osadzonych w macierzy hBN.



Rys. 5.18 Obraz mikroskopii sił atomowych powierzchni próbek: a) płaskiej P oraz b) z widocznymi trójkątami T⁹.

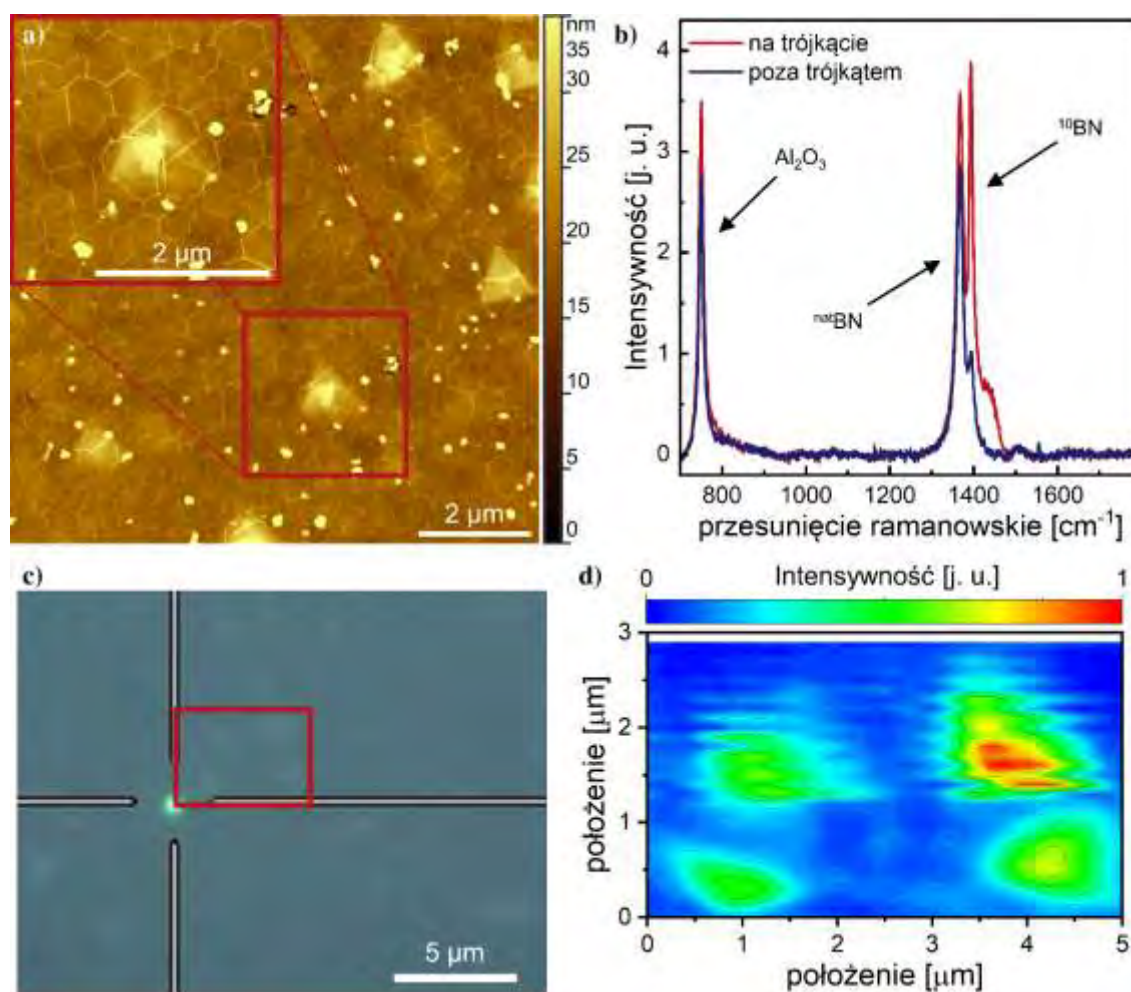
Na Rys. 5.18 przedstawiamy obrazy topografii dwóch próbek hodowanych w podobny sposób zgodnie z procedurą wzrostu dwuetapowego CGM. W przypadku obu z nich na początku wychodowaliśmy bufor CFG we wzrastającej przez 10 minut

temperaturze z 1235 °C do 1310 °C. Następnie zwiększyliśmy temperaturę do 1400 °C, w której to nastąpił wzrost w trybie FME. Przerwanie procesu wzrostu na tym etapie doprowadziło do powstania płaskiej, ciągłej warstwy azotku boru, co przedstawia wynik mikroskopii sił atomowych dla próbki P (od „płaska”) zawarty na Rys. 5.18a). Jednak w przypadku późniejszej zmiany warunków wzrostu, tj. obniżenia temperatury do 1300 °C i przejścia w reżim CFG doprowadziło do powstania wysp o grubościach z zakresu 4,5 nm – 29 nm. Wyspy te przyjmują kształt trójkątów równobocznych z krawędziami o długościach 0,6 – 1,7 μm , przy czym najwięcej wysp ma długość boku około 1,2 μm . Topografię próbki T^g (T od „trójkąty”, g w indeksie górnym od „orientacja w górę” – znaczenie tego indeksu zostanie wytłumaczone w dalszej części pracy) przedstawiamy na Rys. 5.18b). Widzimy zatem, że dodanie kolejnego etapu w wieloetapowym procesie wzrostu może prowadzić do powstania nowych, niespotkanych wcześniej w literaturze struktur azotku boru.

Obecność zmarszczek przechodzących przez strukturę trójkątów może rodzić wątpliwość, na którym etapie procesu wzrostu powstają te charakterystyczne obiekty. Co więcej, warte sprawdzenia jest to, czy trójkąty znajdują się faktycznie na powierzchni, czy może znajdują się w obrębie lub pod ciągłą warstwą azotku boru. Jednak co najważniejsze, należy upewnić się, że powstałe struktury nie są wynikiem przypadku, lecz są następstwem zastosowanych parametrów procesowych. W kolejnych częściach tego rozdziału, odpowiemy na tak postawione pytania oraz przedstawimy dalszą analizę ukazującą własności omawianych struktur.

Aby dowiedzieć się więcej o wzroście trójkątów, wyhodowaliśmy kolejną próbkę. Została ona przygotowana na wzór próbki T^g. Jednak zasadniczą różnicą było zastosowanie izotopowo wzbogaconego prekursora borowego w ostatniej fazie CFG. Zastosowanie azotku boru o innym izotopie miało rolę pewnego rodzaju markera tego konkretnego momentu wzrostu. Na Rys. 5.19 przedstawiamy wyniki charakteryzacji dla omawianej próbki Tⁱ (i od „izotopowa”). Na powierzchni próbki (Rys. 5.19a)) można zauważyć charakterystyczne trójkąty. Jest ich mniej i są one niższe względem tych dla

próbki T⁹. Może to wynikać z faktu, że w rzeczywistości w reaktorze panowały nieco inne warunki podczas wzrostu lub zastosowanie prekursora o ~10% lżejszym pierwiastku wpływa na reakcje chemiczne na powierzchni wzrostowej (np. ze względu na zmianę ruchliwości atomu). Niemniej jednak wynik ten pokazuje, że powstanie charakterystycznych trójkątów na próbce T⁹ nie jest kwestią przypadku.



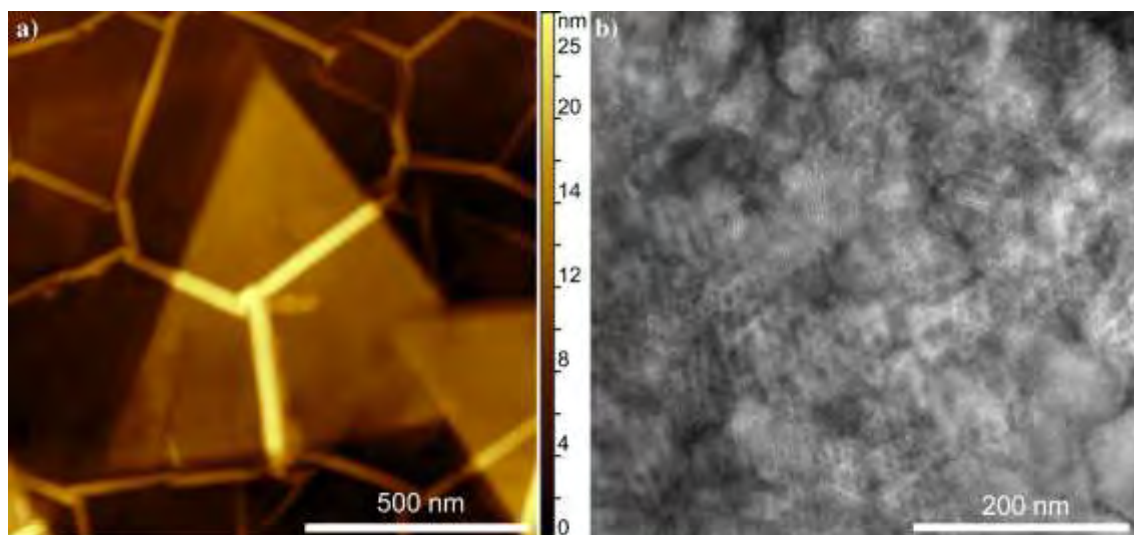
Rys. 5.19 Charakteryzacja próbki T¹ z trójkątami z izotopowo czystego azotku boru. a) Topografia próbki zarejestrowana przy użyciu mikroskopii sił atomowych. Wstawka ukazuje obraz topografii zarejestrowany w lepszej rozdzielczości z obszaru zaznaczonego czerwoną ramką b) Przykładowe widma ramanowskie zarejestrowane na trójkącie (czerwona krzywa) oraz poza trójkątem (granatowa krzywa). c) Obraz z mikroskopu optycznego z zaznaczonym czerwoną ramką obszarem, dla którego wykonano mapowanie. d) Mapa intensywności pików ramanowskiego E_{2g} dla ^{10}BN .

Chcąc przekonać się, w którym momencie wzrostu powstają trójkątne struktury, wykonaliśmy pomiary spektroskopii ramanowskiej. Ze względu na różnicę mas atomów boru dla naturalnego $^{\text{nat}}\text{BN}$ i izotopowo wzbogaconego ^{10}BN obserwujemy różne energie modu ramanowskiego E_{2g} . Przykładowe widma ramanowskie otrzymane dla próbki T¹

prezentujemy na Rys. 5.19b). Możemy na nich wyróżnić dwa piki z maksimami około 1367 cm^{-1} (^{nat}BN) oraz 1394 cm^{-1} (^{10}BN). Jak można zauważyć na Rys. 5.19c), trójkąty widoczne w AFM są również dostrzegalne pod mikroskopem optycznym dostępnym w wykorzystywanym układzie spektrometru ramanowskiego Renishaw. Przyjmują one postać nieco jaśniejszych plamek. Dzięki temu podczas pomiaru spektroskopii ramanowskiej możemy oszacować, czy dany punkt pomiarowy znajduje się na trójkącie czy poza nim. Widma otrzymane w tych dwóch obszarach różnią się między sobą. Głównym rozróżnieniem jest intensywność piku przypisywanego ^{10}BN . Jest ona dużo większa na trójkącie, co wskazuje na to, że trójkąty rosną podczas ostatniej fazy CFG. Jednocześnie nie spada do zera w obszarze poza trójkątem. To z kolei sugeruje, że warstwa azotku boru przyrasta w fazie CFG na całej powierzchni wyhodowanej wcześniej ciągłej warstwy ^{nat}BN , lecz w obszarze trójkąta wzrost w kierunku wertykalnym jest dużo szybszy. Należy również zauważyć, że intensywność piku charakterystycznego dla ^{nat}BN nie zmienia istotnie się między widmami. Wynik ten wskazuje na to, że trójkąty znajdują się na ciągłej, jednorodnej pod względem grubości warstwie i tworzenie się trójkątów w rzeczywistości zachodzi dopiero po zakończeniu wzrostu przy użyciu prekursora o naturalnym składzie.

Wyciągane wnioski potwierdza również wykonana mapa intensywności piku ramanowskiego E_{2g} dla ^{10}BN przedstawiona na Rys. 5.19d). Na otrzymanej mapie można zauważyć wzmocnienia intensywności w czterech obszarach. Kształt tych obszarów nie jest idealnie trójkątny. Wynika to z faktu, że mapa została otrzymana dla kroku skanowania $0,1\text{ }\mu\text{m}$, co jest na granicy możliwości pomiarowych wykorzystanego układu. Ponadto plamka lasera użyta w eksperymencie miała rozmiar około $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Obie te wartości są stosunkowo duże w odniesieniu do rozmiarów trójkątów, przez co precyzyjne odtworzenie kształtu nie jest możliwe. Mimo to obserwowane obszary podwyższonej intensywności są wielkości $\sim 1\text{ }\mu\text{m}^2$, co odpowiada rozmiarom trójkątów obserwowanych w AFM (Rys. 5.19a)). Co więcej, ich ułożenie jest zgodne z rozmieszczeniem jaśniejszych plamek widocznych na podglądzie z mikroskopu optycznego (Rys. 5.19c)).

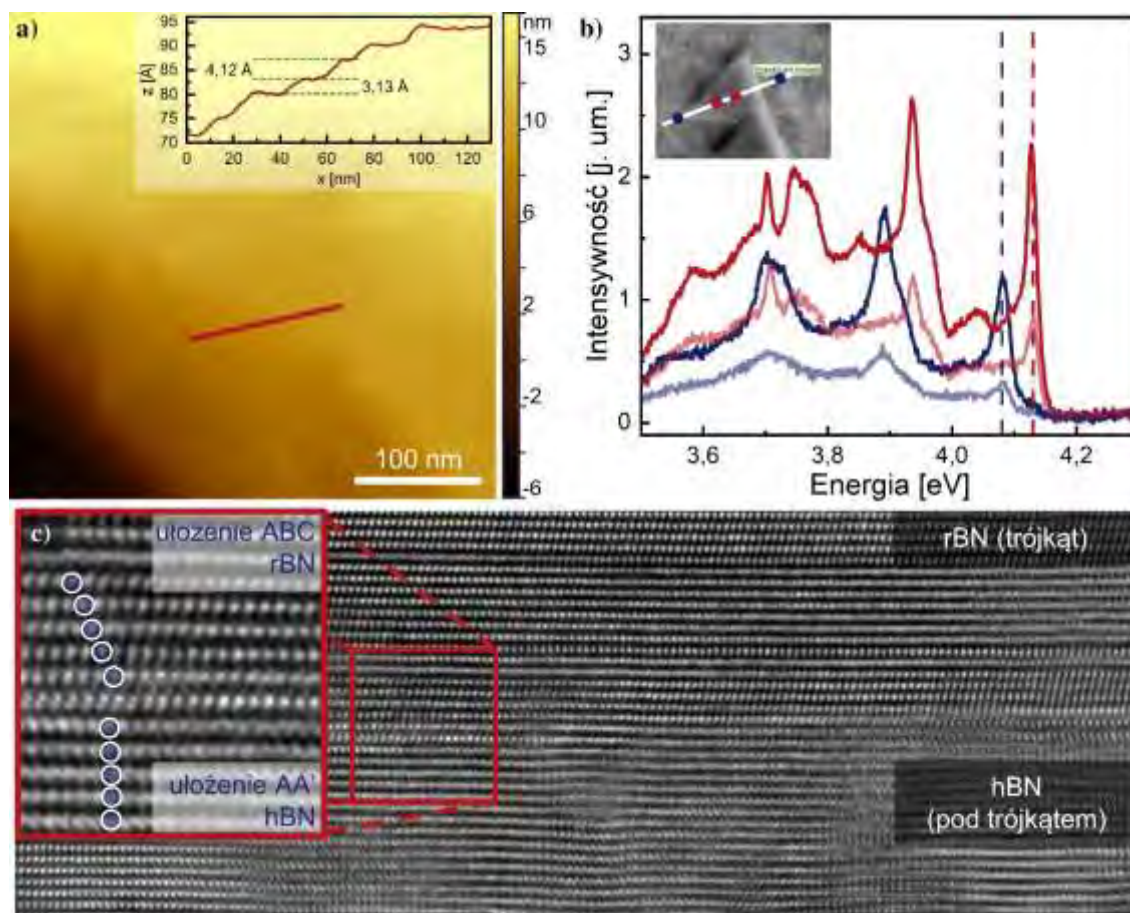
Kolejną ważną obserwacją jest ułożenie trójkątów. Zarówno dla próbki T⁹ (Rys. 5.18b)) jak i Tⁱ (Rys. 5.19) trójkąty układają się w sposób równoległy lub antyrównoległy względem siebie, sugerując preferowany kierunek ułożenia. Podobnie, jak to zrobiliśmy w rozdziale 4, kierunek ten możemy określić na podstawie zmarszczek powstałych podczas chłodzenia materiału po procesie wzrostu. Na Rys. 5.20a) widzimy, że zmarszczki układające się wzdłuż krawędzi armchair w ciągłej warstwie azotku boru



Rys. 5.20 Ułożenie krystalograficzne trójkątów. a) Topografia obrazowana przy użyciu mikroskopii sił atomowych wskazująca ułożenie krystalograficzne trójkąta na podstawie ułożenia zmarszczek. b) Obraz skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej w widoku warstwy od góry ukazująca strukturę moiré.

biegną również prostopadle do krawędzi trójkąta oraz równoległe do jego wysokości. Jednocześnie wiemy, że w przypadku wzrostu trójkątnej warstwy azotku boru, jego krawędzie są zakończone atomami azotu o ułożeniu typu zigzag [320–323]. Oznacza to również, że krawędź typu armchair w obserwowanych krystalicznych trójkątach biegnie wzdłuż ich wysokości. Ta prosta analiza kierunku zmarszczek oraz trójkątnego kształtu domen jednoznacznie wskazuje, że trójkąty są krystalicznie zorientowane dokładnie w ten sam sposób co znajdująca się pod nimi warstwa. Oznacza to, że wzrost trójkątnych wysp azotku boru może stanowić przykład wzrostu homoepitaksjalnego. Przykład ten jest o tyle specjalny, że zarówno podłoże do wzrostu (ciągła warstwa BN) jak i wyrośnięty kryształ (trójkąt BN) są hodowane w tym samym procesie wzrostu. Należy podkreślić szczególnie dobre zorientowanie trójkąta względem ciągłej warstwy. Jest ono szczególnie

widoczne w przypadku pomiaru warstwy od góry przy użyciu skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obraz STEM dla próbki T⁹ na Rys. 5.20b) uwidacznia charakterystyczny wzór moiré wynikający z przekręcenia kolejnych warstw atomowych o nieduży kąt. Biorąc pod uwagę fakt, że próbka w obszarze obrazowanego trójkąta może mieć nawet kilkadziesiąt nanometrów grubości, pozostałe warstwy atomowe muszą być bardzo dobrze zorientowane względem siebie, aby móc obserwować wzór moiré.



Rys. 5.21 Charakteryzacja struktury trójkątów dla próbki T⁹. a) Topografia krawędzi trójkąta uwidaczniająca kolejne stopnie atomowej struktury. Wstawka przedstawia profil wysokości wzdłuż czerwonej linii. b) Przykładowe widma katodoluminescencji w zakresie UV otrzymane w obszarze na trójkącie (czerwona krzywa) oraz poza trójkątem (granatowa krzywa). Przerywanymi liniami zaznaczone są spodziewane położenia linii zerofononowej dla rBN (czerwona) i hBN (granatowa). Wstawka przedstawia obraz morfologii próbki wraz z zaznaczonymi miejscami, z których pochodzą widma. c) Obraz przekroju próbki otrzymany przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Obraz został zarejestrowany w okolicy interfejsu między ciągłą warstwą a wyrośniętym na niej trójkącie. Granatowe, półprzezroczyste koła pomagają śledzić ułożenie kolejnych warstw atomowych.

Niniejszy rozdział jest poświęcony sterowaniu politypem azotku boru. W związku z tym należy zadać pytanie, jakie jest wzajemne ułożenie warstw atomowych

w poszczególnych obszarach analizowanej struktury. Obrazując trójkąt z lepszą rozdzielczością przestrzenną, dostrzeżemy, że jego krawędź nie jest idealnie ostra, lecz składa się z tarasów atomowych. Oznacza to, że w rzeczywistości trójkąt ma kształt ściętego ostrosłupa a nie graniastosłupa. Kształt ten jest w szczególności zauważalny dla trójkąta przedstawionego na Rys. 5.21a). Analiza profilu topografii wskazuje, że różnica wysokości między kolejnymi tarasami jest rzędu 3,6 Å. Porównując tę wartość ze stałą sieci w azotku boru [160], dojdziemy do wniosku, że widoczne tarasy stanowią kolejne warstwy atomowe materiału. Jednocześnie są one ułożone względem siebie w sposób równoległy. Takie ułożenie wskazuje, że trójkąt składa się z politypu o niecentrosymetrycznym ułożeniu warstw atomowych, tj. hBN lub rBN. W przypadku ułożenia centrosymetrycznego (hBN), ze względu na geometrię układu kolejne warstwy atomowe musiałyby być przekręcone o 60°. Przekręcająca się w ten sposób struktura przyjąłaby kształt gwiazdy Dawida tak, jak zostało to pokazane na Rys. 2a) z pracy [381].

Aby się przekonać, który z niecentrosymetrycznych politypów azotku boru tworzy trójkątną strukturę na naszych próbkach, przeprowadziliśmy pomiary katodoluminescencji. Wysoka rozdzielczość przestrzenna katodoluminescencji wynikająca z wielkości wiązki próbkującej wynoszącej ~2 nm umożliwiła nam na zarejestrowanie widma zarówno w obszarze na trójkącie jak i poza nim. Wyniki dla czterech przykładowych punktów pomiarowych przedstawiamy na Rys. 5.21b). W analizowanych obszarach obserwujemy charakterystyczną luminescencję pochodzącą od dimera węglowego. W zależności od punktu pomiarowego linia zerofononowa występuje dla energii 4,13 eV dla obszaru poza trójkątem oraz 4,08 eV dla obszaru na trójkącie. Bazując na naszej metodzie do identyfikacji ułożenia warstw atomowych materiału na podstawie widm w okolicy 4 eV, możemy stwierdzić, że dominującym politypem poza trójkątem jest hBN, podczas gdy trójkąt zbudowany jest z rBN.

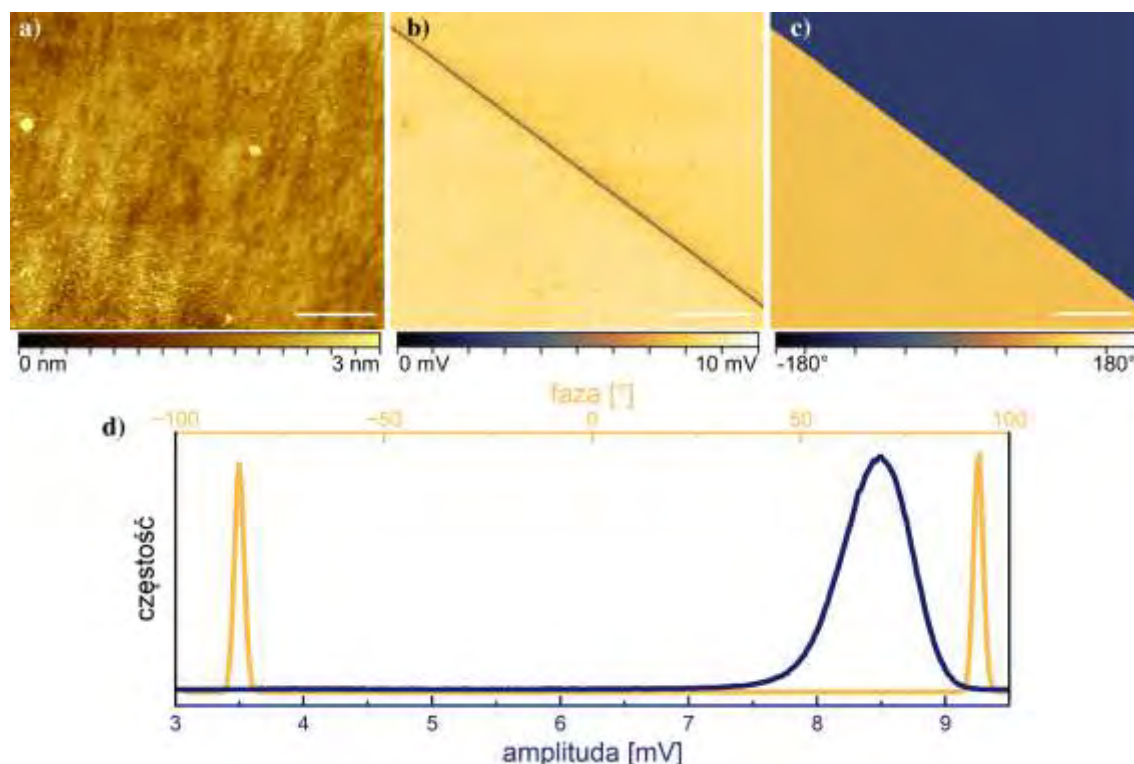
Polityp w odpowiednim obszarze struktury próbki T⁹ możemy zidentyfikować również wprost poprzez pomiar wykorzystujący wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową. Na Rys. 5.21c przedstawiamy wynik HRTEM zarejestrowany

na interfejsie między ciągłą warstwą a trójkątem. Widzimy, że kolejne warstwy atomowe w górnej części obrazu przesunięte są w tym samym kierunku o długość wiązania B-N. Takie ułożenie wskazuje, że trójkąt składa się z rBN o ułożeniu ABC. Z kolei w dolnej części obrazu przedstawiającej ułożenie w ciągłej warstwie próbki nie obserwujemy żadnego przesunięcia między kolejnymi warstwami atomowymi, co jest charakterystyczne dla hBN. Przypisane na podstawie HRTEM do odpowiednich elementów struktury próbki politypy są spójne z wcześniejszymi wynikami AFM i CL. Na tej podstawie możemy podsumować, że w wyniku odpowiedniego dobrania warunków w procesie wzrostu MOVPE, dokonaliśmy dobrze określonej w przestrzeni separacji politypów azotku boru. Mamy zatem ciągłą warstwę hBN, na której znajdują się trójkątne krystalizaty rBN.

We wstępnym rozdziale 1.1 dyskutowaliśmy, w jaki sposób zmiana politypu może wpływać na własności azotku boru. W szczególności, niecentrosymetryczne ułożenie powinno prowadzić do generowania efektu piezoelektrycznego. W celu zbadania własności piezoelektrycznych struktury próbki T^9 przeprowadziliśmy pomiary mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej. Jest to technika ilościowa, która pozwala na określenie zarówno wartości jak i kierunku wektora polaryzacji elektrycznej $\mathbf{P}$. Jednak, aby było to możliwe, konieczna jest wcześniejsza kalibracja układu.

Do kalibracji wykorzystaliśmy dostępną komercyjnie próbkę okresowo spolaryzowanego niobianu litu (LiNbO_3 , PPLN, ang. Periodically-Poled Lithium Niobate). Materiał ten jest ceniony ze względu na swoje własności wykorzystywane w optyce nieliniowej, na przykład do generowania drugiej harmonicznej [460–462]. Oprócz tego jest znany ze znaczącej odpowiedzi piezoelektrycznej [463–465]. Okresową polaryzację materiału otrzymuje się na skutek przyłożenia napięcia przy użyciu elektrod o odpowiednim kształcie. Zgodnie z zapewnieniami producenta wykorzystana przez nas próbka kalibracyjna charakteryzowała się domenami piezoelektrycznymi, dla których wektor polaryzacji jest skierowany w kierunku prostopadłym do powierzchni okresowo w górę i w dół. Wartość współczynnika piezoelektrycznego d_{33} wynosi 7,0 – 7,5 pm/V.

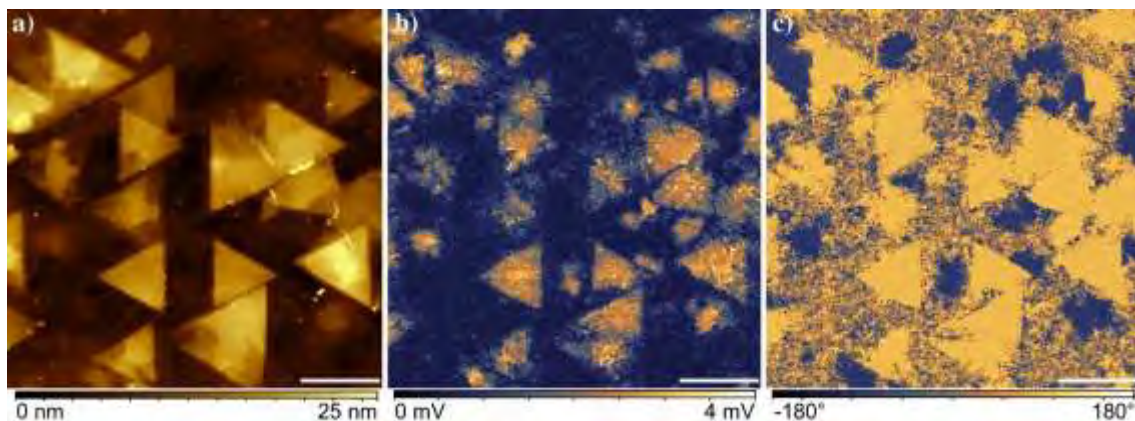
Na Rys. 5.22 przedstawiamy wyniki pomiarów PFM na próbce kalibracyjnej. Obraz topografii (Rys. 5.22a)) wskazuje na gładkość powierzchni próbki bez żadnych charakterystycznych obiektów. Podobnie jednorodna jest mapa amplitudy (Rys. 5.22b)). Ciemniejsza linia biegnąca w kierunku diagonalnym obrazu jest artefaktem pomiarowym



Rys. 5.22 Kalibracja wartości pochodzących z mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej otrzymana na podstawie pomiaru na okresowo spolaryzowanym niobanie litu: a) topografia próbki, b) mapa amplitudy, c) mapa fazy, d) histogramy map amplitudy (dolna oś, granatowa krzywa) i fazy (górna oś, żółta krzywa). Pasek skali na każdym obrazie odpowiada 2 μm .

wynikającym z dynamicznej zmiany orientacji na granicy domen piezoelektrycznych. Z tego również wynika, że odpowiedź piezoelektryczna obu domen jest taka sama pod względem wartości. Istotną różnicę między domenami można jednak dostrzec na mapie fazy, mówiącej o orientacji wektora polaryzacji (Rys. 5.22c)). Zatem domena po lewej stronie, dla której kąt fazowy jest dodatni (nazywana dalej C+), zwrócona jest do góry, tj. wektor polaryzacji „wychodzi z próbki”. Z kolei domena po prawej stronie (kąt ujemny, nazywana dalej C-) jest skierowana do dołu, tj. wektor polaryzacji „wchodzi w próbkę”. Rozkład wartości na obu mapach przedstawiają histogramy zawarte na Rys. 5.22d). Maksimum amplitudy odpowiedzi piezoelektrycznej przypada na 8,5 mV. Na podstawie informacji od producenta taka wartość amplitudy odpowiada

współczynnikowi piezoelektrycznemu o wartości 7,0 – 7,5 pm/V. Z kolei maksima kąta fazowego dla domen C+ i C- przypadają odpowiednio na $92,4^\circ$ i $-84,4^\circ$. Różnica wartości między nimi wynosi $176,8^\circ$, co potwierdza informację o przeciwnym zorientowaniu domen oraz wskazuje na poprawną kalibrację ustawień mikroskopu. Wartości otrzymane w wyniku pomiaru próbki kalibracyjnej posłużą nam do określenia wartości liczbowych charakteryzujących próbki azotku boru.



Rys. 5.23 Wyniki pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej dla próbki T⁹: a) topografia, b) amplituda, c) faza. Pasek skali odpowiada 1 μm .

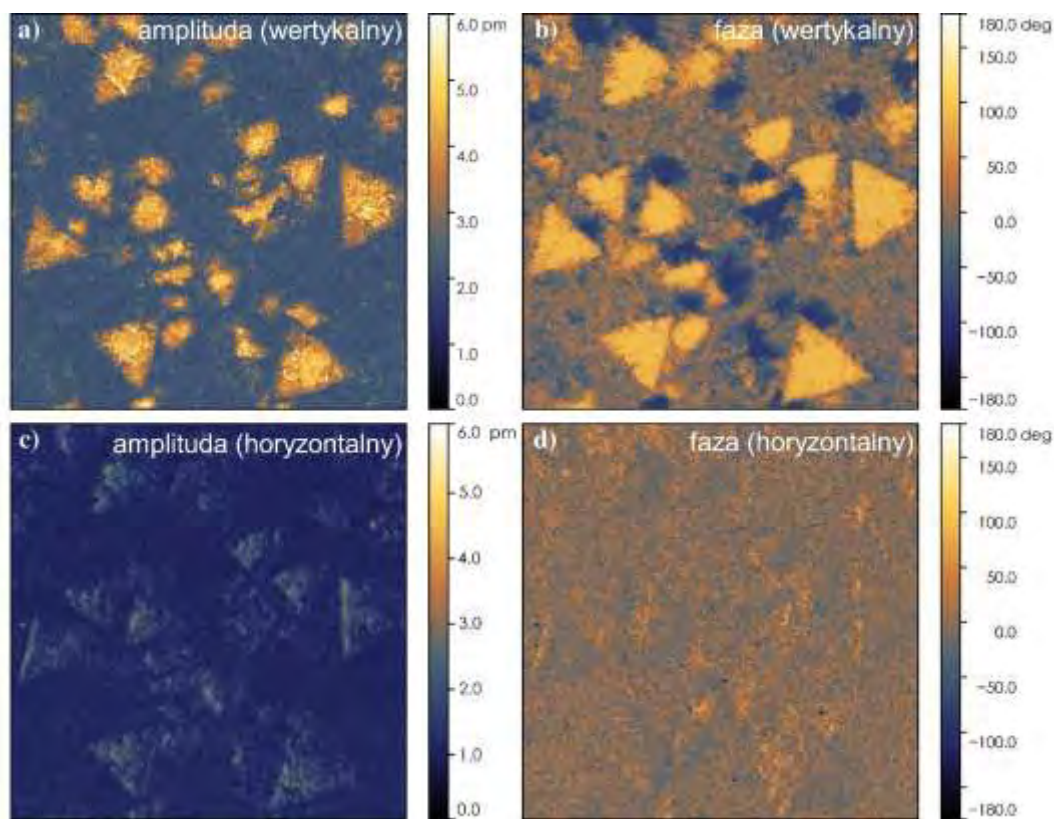
Wyniki pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej dla próbki T⁹ prezentujemy na Rys. 5.23. Należy zwrócić uwagę, że zastosowana technika mikroskopowa wymaga, aby próbka znajdowała się na przewodzącym podłożu (patrz rozdział 3.2.1). Taka konfiguracja pozwala na przyłożenie napięcia między podłożem a skanującą sondą, dzięki czemu możliwe jest indukowanie odkształceń na skutek efektu piezoelektrycznego odwrotnego. Chcąc zapewnić odpowiednie warunki pomiarowe, próbkę T⁹ przenieśliśmy z podłoża szafirowego na nowe podłoże z napyłoną cienką warstwą złota (~ 30 nm). Do transferu wykorzystaliśmy opracowaną wcześniej przez nas metodę [362]. W wyniku tej czynności warstwa uległa relaksacji i rozprostowaniu charakterystycznych zmarszczek, o czym świadczy ich brak na obrazie topografii zawartym na Rys. 5.23a). Zastosowana procedura nie wpłynęła jednak na obecność trójkątnych struktur rBN, które są wciąż dobrze widoczne.

Jak można zauważyć na Rys. 5.23b), trójkątne struktury rBN zgodnie z oczekiwaniami charakteryzują się odpowiedzią piezoelektryczną. Ich kształt jest dobrze

odtworzony na mapie amplitudy. Na prezentowanej mapie widoczne są również obszary poza trójkątami, które również odkształcają się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Sugeruje to, że ciągła warstwa hBN wokół trójkątów zawiera również wytrącenia innych, niecentrosymetrycznych politypów. Obserwacja ta nie jest niespodziewana zważywszy na trudność w otrzymywaniu dużej czystości politypowej materiału przy użyciu MOVPE. Aspekt ten dyskutowaliśmy w poprzednich rozdziałach (5.1 i 5.2). Wykonując pomiary na próbce T⁹ dla różnych wartości napięć pobudzających V_{AC} oraz porównując otrzymany sygnał z tym dla próbki kalibracyjnej, oszacowaliśmy współczynnik piezoelektryczny dla trójkątów. Wynosi on $d_{33} = (2,3 \pm 0,3) \text{ pm/V}$. Zauważamy również, że obszary aktywne piezoelektrycznie poza trójkątami wykazują podobną wartość współczynnika $d_{33} = (2,1 \pm 0,3) \text{ pm/V}$. Dalsza analiza fazy odpowiedzi piezoelektrycznej przedstawiona na Rys. 5.23c) wskazuje, że faza sygnału jest dodatnia dla wszystkich trójkątów. Oznacza to, że ich wektor polaryzacji jest zwrócony ku górze. Z kolei dla nieregularnych kształtów poza trójkątami, które dają odpowiedź piezoelektryczną, faza przyjmuje wartości ujemne. Z histogramu rozkładu wartości kąta fazowego odczytujemy, że dla trójkątów $\varphi_{C+} = 87^\circ \pm 10^\circ$, a dla aktywnych obszarów poza nimi $\varphi_{C-} = -94^\circ \pm 12^\circ$. Oznacza to, że wektory polaryzacji dla obu tych domen są zorientowane przeciwnie ($\Delta\varphi = 181^\circ$) podobnie jak dla próbki kalibracyjnej.

W dalszej kolejności chcielibyśmy określić, jaki jest kąt między wektorem polaryzacji a normalną do powierzchni próbki. W tym celu wykonaliśmy pomiary mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej w trybie pracy umożliwiającym jednoczesny pomiar składowych zarówno wertykalnej (prostopadła do płaszczyzny próbki) jak i horyzontalnej (w płaszczyźnie próbki). Należy przy tym pamiętać, że rejestracja sygnału dla obu tych kanałów zachodzi przy przykładanym napięciu w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Podobnie do poprzednich pomiarów tak i w tym trybie pomiarowym obserwujemy odpowiedź piezoelektryczną na trójkątach oraz w nieregularnych obszarach poza nimi (Rys. 5.24a)). Są one zorientowane w przeciwnych kierunkach (Rys. 5.24b)). Rejestrowany równoległy sygnał amplitudy odpowiedzi piezoelektrycznej pozwala na dostrzeżenie obrysów trójkątów (Rys. 5.24c)).

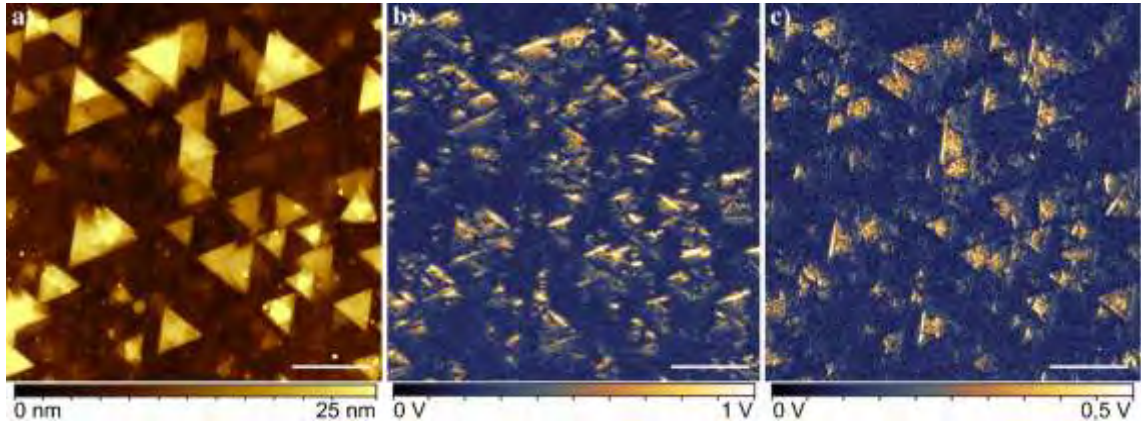
Sygnal ten jest jednak istotnie słabszy w porównaniu do tego obserwowanego dla kanału wertykalnego. W obrazie fazowym dla kanału horyzontalnego (Rys. 5.24d)) nie



Rys. 5.24 Wyniki pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej dla próbki T⁹ otrzymane dla trybu pracy wertykalno-horyzontalnego: a) i b) odpowiednio amplituda i faza dla kierunku wertykalnego, c) i d) odpowiednio amplituda i faza dla kierunku horyzontalnego.

obserwujemy wyraźnego kontrastu domenowego. Obraz cechuje się dużym szumem z przypadkowymi obszarami o różnej fazie. Delikatne zarysy trójkątnych kształtów prawdopodobnie wynikają ze sprzęgania się sygnałów horyzontalnego i wertykalnego dla tego trybu pomiarowego. Przeprowadzone pomiary sugerują, że odpowiedź piezoelektryczna próbki ma charakter głównie w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki. Sygnal w płaszczyźnie próbki zlokalizowany jest głównie wzdłuż krawędzi trójkątnych wysp i tylko częściowo pokrywają się z domenami zidentyfikowany w kanale wertykalnym. Sygnały mają charakter punktowy, co wskazuje, że obserwowany kontrast może wynikać z lokalnych efektów tarcia, zmian topografii lub złożonego pola elektrycznego w pobliżu krawędzi wysp. Chcąc sprawdzić wiarygodność obserwowanego sygnału horyzontalnego, przeprowadziliśmy dodatkowy eksperyment polegający na pomiarze w dwóch różnych kierunkach tego samego obszaru. Wynik

przedstawiony na Rys. 5.25 wskazuje, że mapa amplitudy na kanale horyzontalnym ma głównie charakter mechaniczny. Po zmianie kierunku skanowania badanego obszaru widoczne jest silne uzależnienie sygnału od ruchu sondy. Artefakty przesuwały się zgodnie z geometrią ruchu sondy zamiast z rzeczywistą orientacją domen. W związku z tym należy podejść z dużą ostrożnością do interpretacji sygnału horyzontalnego.



Rys. 5.25 Mapy amplitudy sygnału horyzontalnego dla tego samego miejsca na próbce, ale dla dwóch różnych kierunków skanowania sondą PFM. a) Topografia próbki. Na mapach amplitudy na panelu b) sonda skanowała w kierunku góra-dół, podczas gdy na c) w kierunku lewo-prawo. Pasek skali odpowiada odległości 2 μm .

Mimo wątpliwości związanych z intensywnością sygnału horyzontalnego, podjęliśmy próbę analizy orientacji wektora polaryzacji domen w oparciu o mapy amplitudy i fazy odpowiedzi piezoelektrycznej. Nasze rozważania oparliśmy o podejście zaprezentowane w pracach Rodrigueza i in. [466] oraz Kalinina i in. [467]. Sygnał rejestrowany z każdego z kanałów pomiarowych S traktujemy jako wektor zespolony:

$$S = Ae^{i\varphi}, \quad (5.4)$$

gdzie A oraz φ to odpowiednio amplituda i faza sygnału. Tak powstały wektor obracamy o fazę zarejestrowaną dla próbki kalibracyjnej. Mamy zatem dla kanału wertykalnego φ_w i horyzontalnego φ_h :

$$\varphi_w = \varphi_{BN,w} - \varphi_{kal,w}, \quad (5.5)$$

$$\varphi_h = \varphi_{BN,h} - \varphi_{kal,h}, \quad (5.6)$$

gdzie φ_{BN} i φ_{kal} odnoszą się odpowiednio do zmierzonej fazy dla próbki azotku boru oraz próbki kalibracyjnej. Część rzeczywista obróconych wektorów stanowi rzut na osie pomiarowe:

$$\text{proj}Z \propto P_w = A_w \cos(\varphi_w), \quad (5.7)$$

$$\text{proj}H \propto P_h = A_h \cos(\varphi_h), \quad (5.8)$$

gdzie P_w oraz P_h odnoszą się odpowiednio do składowej wertykalnej zmierzonej w kanale V-PFM oraz horyzontalnej zmierzonej w kanale H-PFM. Przy tak zdefiniowanych wielkościach możemy zdefiniować względny kąt odchylenia od normalnej do powierzchni próbki θ jako:

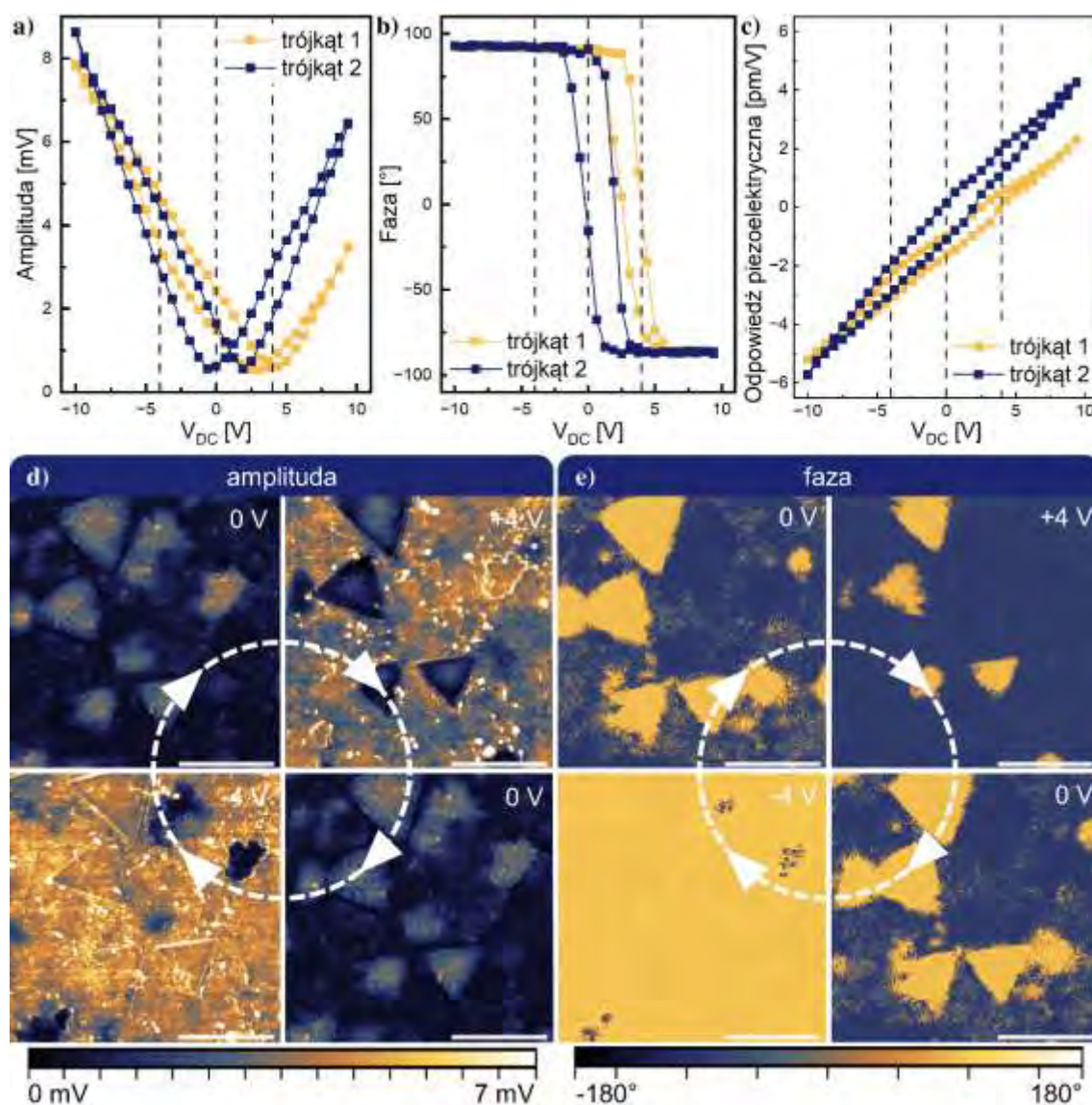
$$\cos \theta = \frac{\text{proj}Z}{\sqrt{(\text{proj}Z)^2 + (\text{proj}H)^2}}, \quad (5.9)$$

co prowadzi do:

$$\theta = \arctan\left(\frac{|P_h|}{|P_w|}\right). \quad (5.10)$$

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy odpowiednio dla domen o fazie dodatniej C+ oraz fazie ujemnej C- wartości odchylenia od normalnej $\theta_{C+} = 13,5^\circ \pm 11,9^\circ$ oraz $\theta_{C-} = 11,6^\circ \pm 7,6^\circ$. Taki wynik oznacza, że obserwowane domeny piezoelektryczne nie są zorientowane idealnie prostopadle względem powierzchni. Wektor polaryzacji jest odchylony o około $11^\circ - 14^\circ$ względem normalnej. W przypadku rBN linia łącząca sąsiadujące atomy tego samego rodzaju w kolejnych warstwach atomowych jest pochylona o $23,5^\circ$ względem normalnej do płaszczyzny warstw atomowych. Otrzymane przez nas wartości są jednak mniejsze. Jednocześnie w kontekście przeprowadzonej należy pamiętać, że otrzymane wartości są obarczone bardzo dużymi niepewnościami. Wynikają one głównie z dwóch czynników. Odchylenie standardowe dla przesunięcia fazowego w kanale horyzontalnym jest rzędu kilkunastu stopni oraz skorygowane amplitudy horyzontalne są niewielkie ($\sim 0,4$ pm) i charakteryzują się dużymi błędami względnymi. W związku z tym uznajemy za możliwe w podobnym stopniu, że wektor polaryzacji jest nieco odchylony na skutek falowania warstw atomowych w strukturze

krystalicznej epitaksjalnego azotku boru lub nieznacznej turbostratyczności materiału, jak również zbliża się do wartości $23,4^\circ$ charakterystycznej dla rBN. Niezależnie od ostatecznej interpretacji należy pamiętać, że badane struktury azotku boru wykazują dominującą odpowiedź piezoelektryczną w kierunku prostopadłym do powierzchni. Natomiast składowa w płaszczyźnie próbki, jeśli istnieje, jest bardzo słaba i trudna do jednoznacznego wykrycia w zastosowanych warunkach eksperymentalnych.



Rys. 5.26 Pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej dla różnych wartości przyłożonego napięcia stałego V_{DC} . a) Amplituda, b) faza, c) odpowiedź piezoelektryczna jako funkcje przyłożonego napięcia polaryzującego otrzymane dla dwóch różnych trójkątów. Strzałki pokazują kierunek zmian napięcia dla każdej z zależności. Przerywane linie wskazują na wartości V_{DC} , dla których wykonaliśmy mapy amplitudy i fazy przedstawione odpowiednio na d) i e). Białe strzałki wskazują na kolejność wykonywania pomiarów.

Jak pokazaliśmy na Rys. 3.4, wykorzystywany przez nas układ pomiarowy pozwala niezależnie przyłożyć zarówno napięcie zmienne jak i napięcie stałe. Pierwsze z nich umożliwia pomiar odpowiedzi piezoelektrycznej, podczas gdy napięcie stałe umożliwia dodatkowe polaryzowanie próbki. Korzystając z tej możliwości wykonaliśmy pomiary odpowiedzi piezoelektrycznej dla różnych wartości przyłożonego napięcia stałego V_{DC} . Na Rys. 5.26a) przedstawiamy zależność amplitudy sygnału piezoelektrycznego od napięcia. Przebieg pętli przedstawia monotoniczny spadek rozpoczynający się od -10 V (pierwszy punkt pomiarowy) aż do wartości minimalnej 0,54 mV przypadającej na 3,13 V i późniejszy wzrost aż do wartości 9,38 mV dla ostatniego punktu pomiarowego w 10 V. Wskazane wartości różnią się w zależności od trójkąta, czy nawet miejsca na trójkącie. Wspomnianą zmienność zależną od miejsca na próbce mają obrazować zestawy dwóch krzywych na Rys. 5.26a)-c). Przy ponownym pomiarze wykonanym dla odwrotnego kierunku zmian napięcia (od 10 V do -10 V) minimum wartości amplitudy osiągane jest dla wartości 4,38 V. Występowanie minimów dla obu kierunków zmian stałego napięcia dla wartości $V_{DC} > 0$ V sugeruje istnienie preferowanego stanu polaryzacji indukowanego przez zmienne pole elektryczne oraz utrzymanie częściowej polaryzacji w punkcie zerowego pola. Co więcej, po obu stronach minimów sygnał rośnie w przybliżeniu liniowo bez wysycania się dla większych wartości napięć. Może to wynikać z faktu, że napięcie ± 10 V nie jest wystarczające, aby zaobserwować pełne przełączenie wszystkich domen piezoelektrycznych w materiale, tworząc jednorodny sygnał w całej swojej objętości.

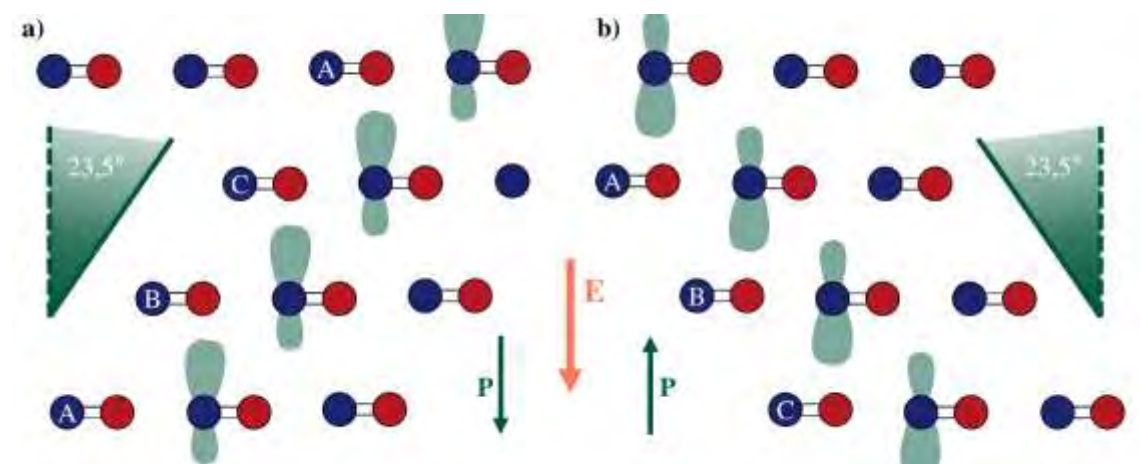
Na Rys. 5.26b) przedstawiamy zależność kąta fazowego sygnału piezoelektrycznego od napięcia stałego. W zakresie V_{DC} od -10 V do 0 V faza utrzymuje się na stałym poziomie około 90° . Wskazuje to, że wszystkie badane domeny piezoelektryczne są tak samo zorientowane. Następnie faza dynamicznie zmniejsza swoją wartość aż do osiągnięcia wartości około -85° dla 6,25 V, po czym utrzymuje tę wartość przez całą resztę zakresu pomiarowego. Obserwowana zmiana fazy o $\sim 180^\circ$ wskazuje na odwrócenie polaryzacji domen piezoelektrycznych. Bardzo duża dynamika zmian ($\sim 60^\circ/\text{V}$) sugeruje wysoką mobilność ścian domen piezoelektrycznych. Zmiana napięcia

w odwrotnym kierunku ($10\text{ V} \rightarrow -10\text{ V}$) powoduje odwrócenie fazy z podobną dynamiką, ale przypadające w innym zakresie napięć. Obserwowana histereza jest przesunięta w stronę dodatnich napięć, co podobnie jak w przypadku pomiarów amplitudy wskazuje na obecność pola wbudowanego w strukturę materiału.

Na podstawie pomiarów amplitudy A i fazy φ możemy wyznaczyć odpowiedź piezoelektryczną (PR , ang. Piezoresponse). Korzystając z zależności $PR = A \cos \varphi$, otrzymaliśmy krzywe przedstawione na Rys. 5.26c). Obserwowana zależność $PR(V_{DC})$ jest w przybliżeniu liniowa, podczas gdy w klasycznych ferroelektrykach pętla histerezy ma kształt motyla z wyraźnymi minimami i maksimami związanymi z przełączaniem domen [468–470]. Brak tego rodzaju ekstremów dla naszej próbki sugeruje, że materiał nie przechodzi pełnego przełączania domen w zakresie zastosowanych napięć. Alternatywnym wyjaśnieniem może być to, że badana struktura azotku boru nie jest dobrze uporządkowanym materiałem ferroelektrycznym, lecz składa się z mniejszych, lokalnych i mało mobilnych domen. Mimo to odpowiedź piezoelektryczna zmienia się od wartości ujemnych (deformacja w kierunku przeciwnym do pola) do dodatnich (deformacja zgodna z polem), co jest typowe dla materiałów piezoelektrycznych [471].

Na Rys. 5.26d), e) prezentujemy mapy odpowiednio dla amplitudy i fazy sygnału PFM. Pomiar ten różni się od wcześniej prezentowanych pętli histerezy, ponieważ napięcie było zmieniane w kolejności $0\text{ V} \rightarrow 4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ a nie jak wcześniej w zakresie $-10\text{ V} \rightarrow 10\text{ V}$ co $0,1\text{ V}$. Jak diskutowaliśmy wcześniej, rejestrowana odpowiedź materiału zależy od miejsca pomiarowego (porównanie krzywych dla dwóch różnych trójkątów) oraz od historii pomiarów (obecność histerezy). W związku z tym nie można odnosić w bezpośredni sposób obserwowanych map do diskutowanych wcześniej krzywych. Niemniej jednak pozwalają nam one dostrzec, że pod wpływem odpowiedniego pola elektrycznego, cała próbka zaczyna wykazywać własności piezoelektryczne. Może to być spowodowane przesuwaniem się warstw atomowych lub obecnością niecentrosymetrycznych domen w obrębie ciągłej warstwy BN. Faza sygnału dla tych obszarów silnie zależy od przyłożonego napięcia.

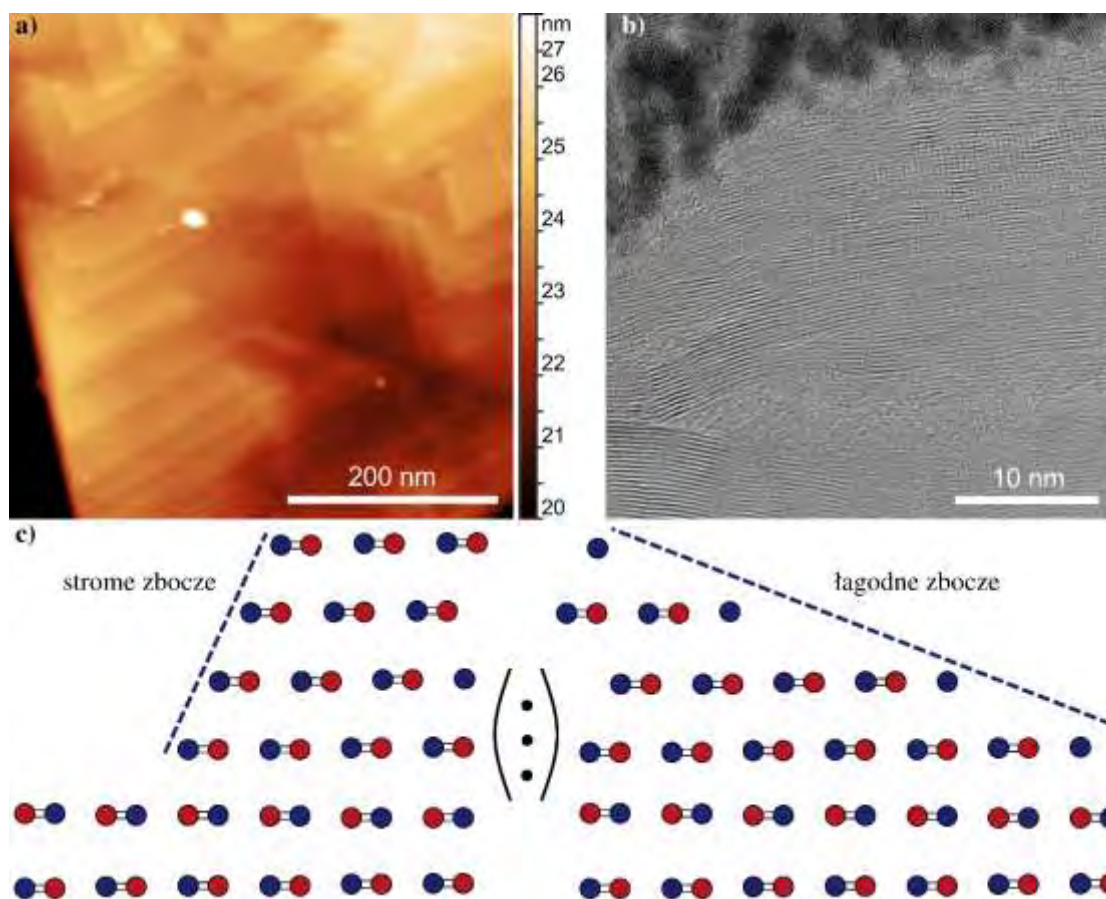
W przypadku trójkątów obserwujemy spadek amplitudy dla napięcia stałego 4 V oraz jej wzrost dla -4 V. Niemniej jednak przyłożone napięcie 4 V nie było wystarczające do zmiany fazy całej powierzchni trójkątów. Zmieniła się ona jedynie bliżej krawędzi trójkątów w miejscach, gdzie ma on mniejszą grubość. To wskazuje, że obserwowane efekty zależą również od grubości materiału.



Rys. 5.27 Schematyczne zilustrowanie tworzenia dipola elektrycznego poza płaszczyznę warstwy w azotku boru o niecentrosymetrycznym ułożeniu. Niebieskie kulki odpowiadają atomom azotu, a czerwone – boru. zielone kształty przedstawiają orbital p_z na atomie azotu. Zielone strzałki wskazują na zwrot wektora polaryzacji, podczas gdy pomarańczowa strzałka wskazuje na zwrot wektora przyłożonego pola elektrycznego. a) Ułożenie ABC i b) ułożenie CBA kolejnych warstw atomowych. Ze względu na zachowanie odpowiednio dużych kulek, odległości między atomami nie zostały zachowane, co powoduje, że zaznaczony kąt $23,5^\circ$ charakterystyczny dla struktury BN na obrazku jest większy.

Do tej pory skupialiśmy się głównie na trójkątnych strukturach rBN. Wszystkie z nich dawały odpowiedź piezoelektryczną w tym samym kierunku. Wektor polaryzacji dla tych gładkich trójkątów jest skierowany w górę względem powierzchni próbki. Można zatem stosunkowo łatwo wyjaśnić taką odpowiedź materiału, biorąc pod uwagę, że składa się on z warstw atomowych tworzących strukturę typu CBA. W tego rodzaju strukturze powstaje asymetria orbitali atomowych p_z na atomie azotu. Jak można zauważyć na Rys. 5.27, asymetria ta wynika z faktu, że atom azotu przypada nad lub pod atomem boru w przypadku jednej z sąsiadujących warstw oraz w przypadku drugiej z sąsiadujących warstw jest to środek heksagonalnego pierścienia. W takiej sytuacji prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest większe w przestrzeni między azotem i borem niż azotem i środkiem pierścienia. To z kolei prowadzi do powstania dipola elektrycznego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstwy atomowej. Jego

moment dipolowy układu się wzdłuż kierunku bor-azot-środek pierścienia. Z tego wynika, że obserwowane w eksperymencie trójkątne struktury z dodatnim przesunięciem fazowym w pomiarach PFM zbudowane są z rBN o ułożeniu CBA, podczas gdy obszary o przeciwnej orientacji charakteryzują się ułożeniem ABC. Szczególnie pomocne w zrozumieniu mechanizmu powstawania efektów piezoelektrycznych w naszych próbkach miały trzy, opublikowane w tym samym okresie prace autorstwa Woods i in., Yasuda i in., Stern i in. [472–474]. Z kolei orientację polaryzacji domen wyznaczyliśmy na podstawie analizy przesunięć fazowych w sygnałach PFM. W stosowanym systemie firmy Bruker przyłożenie napięcia do sondy generuje pole elektryczne **E** skierowane od ostrza do elektrody dolnej. Dodatnia wartość przesunięcia fazowego oznacza, że wektor polaryzacji **P** jest skierowany ku górze (od dolnej elektrody do ostrza sondy). Zatem oba te wektory są względem siebie antyrównoległe dla domen C+ oraz równoległe dla domen C-.



Rys. 5.28 Wzrost równych trójkątów. a) Topografia trójkąta ze skalą dobraną w taki sposób, aby dostrzec różnicę wysokości na jego powierzchni. b) Obraz HRTEM zarejestrowany przy jednej z krawędzi trójkąta. c) Schematyczny rysunek struktury trójkąta. Czerwone i niebieskie koła reprezentują atomy odpowiednio boru i azotu.

Warto jednak zadać sobie pytanie, dlaczego wszystkie trójkąty na próbce T⁹ wykazują tak samo zorientowaną polaryzację. Jak już wcześniej dyskutowaliśmy, podczas wzrostu w warunkach CFG z dużym przepływem amoniaku, najstabilniejszymi krawędziami atomowymi są te typu zigzag zakończone azotem. W procesie MOVPE azotek boru wydaje się formować wzdłuż odsłoniętej krawędzi atomowej. Może na to wskazywać powstawanie trójkątów w homoepitaksjalnym procesie CFG omówione w pracy [381]. Patrząc na topografię powierzchni trójkąta przedstawioną na Rys. 5.28a), widzimy, że podobnie jest w naszym przypadku. Kolejne warstwy atomowe zarodkują się przy jednej krawędzi i rozrastają się w stronę przeciwnego wierzchołka trójkąta. Taki sposób nukleacji sprawia, że obserwowane tarasy przy jednej z krawędzi trójkąta są dużo krótsze względem pozostałych. Zatem mimo tego, że trójkąt ma kształt trójkąta

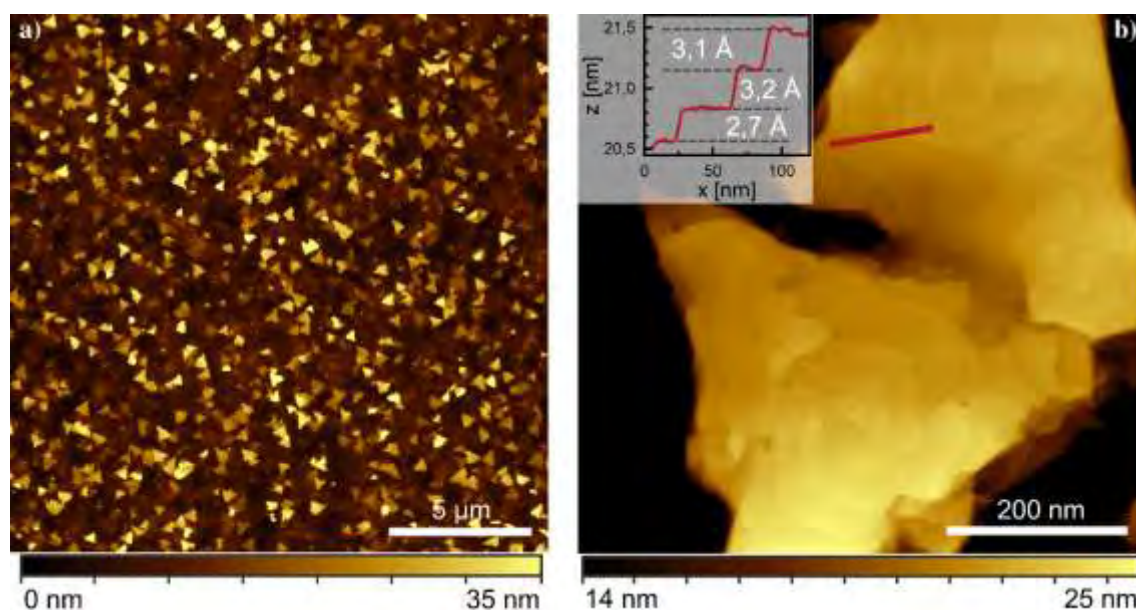
równobocznego, to jego boki nie są równocenne. Ze względu na tę dysproporcję możliwe jest zidentyfikowanie krawędzi, przy której rozpoczęła się nukleacja materiału. Rys. 5.28b) przedstawia obraz HRTEM zawierający taką krawędź. Kolejne warstwy atomowe tworzące strukturę rBN są przesunięte w stronę prawą, tj. od krawędzi trójkąta w taki sposób, że atom azotu znajduje się nad atomem boru. Taki wynik jest w pełni spodziewany, ponieważ każda kolejna warstwa atomowa tworząca strukturę rBN mogłaby wykazywać przesunięcie w płaszczyźnie obrazu w stronę prawą lub w lewą. Jednakże przesunięcie w każdą ze stron nie jest tak samo prawdopodobne. W przypadku przesunięcia kolejnej warstwy atomowej w prawą stronę znajduje się ona nad wyrośniętą wcześniej warstwą. Natomiast dla przesunięcia w lewą stronę musiałaby one wisieć nad pustą przestrzenią. Należy zauważyć, że przesunięcie w taki sposób, że krawędź kończy się atomem azotu oraz że atom azotu znajduje się nad atomem boru a nie w środku pierścienia może być zapewniony przez ułożenie CBA. Schemat struktury krystalicznej widzianej od boku, który wynika z wyników AFM i TEM, przedstawiamy na Rys. 5.28c). Kąt nachylenia kolejnych atomów azotowych przy zachowaniu skali obrazka miałby 12° .

Mogłoby się wydawać, że przedstawiona interpretacja jest niekompletna, ponieważ na obrazach AFM obserwujemy trójkąty skierowane względem siebie antyrównolegle, podczas gdy z symetrii kryształu wynika równoważność co 120° . To sugeruje, że kolejne warstwy atomowe mogłyby się formować po dwóch stronach krawędzi typu zigzag, tworząc zarówno struktury ABC jak i CBA. Należy jednak pamiętać, że po obrocie o 180° (60°) powstałe krawędzie trójkąta rBN musiałyby być zakończone atomami boru zamiast azotu. Takie ułożenie jest bardzo mało prawdopodobne ze względu na zastosowane warunki wzrostu (duży przepływ amoniaku). Dlatego obserwowanie dwóch populacji, obróconych względem siebie trójkątów sugeruje, że zarodkują się one na różnej wysokości warstwy hBN. Taka interpretacja jest możliwa ze względu na to, że każda kolejna warstwa hBN jest przekręcone względem poprzedniej o 60° . Zatem obserwowane antyrównoległe trójkąty wcale nie tworzą ułożeń CBA i ABC, lecz CBA i C'B'A'.

W wyniku przeprowadzonej dyskusji powstawanie w stabilnych warunkach CFG struktur o kształcie różnych trójkątów może wydawać się dość intuicyjne w przeciwieństwie do obserwowanych równoległe obszarów o odwrotnej polaryzacji. Dlatego chcąc wytłumaczyć pochodzenie domen o ujemnym kącie fazowym, przygotowaliśmy nową próbkę, dla której dobraliśmy warunki wzrostu w taki sposób, aby wzmocnić powstawanie interesujących nas struktur. W tym celu po wzroście dwóch pierwszych etapów procesu (CFG w niższej temperaturze i FME w 1400 °C) obniżyliśmy temperaturę do 1350 °C, aby zwiększyć prędkość wzrostu. Następnie kontynuowaliśmy proces w reżimie FME. W wyniku takiej procedury wzrostu otrzymaliśmy próbkę z wyraźnymi, nieco nieregularnymi strukturami podobnymi do tych o przeciwnej odpowiedzi piezoelektrycznej z poprzednich próbek. Ze względu na ten odwrócony charakter struktur w pomiarach PFM (co pokażemy później) próbkę nazwaliśmy T_d .

Morfologię próbki T_d przedstawiamy na Rys. 5.29. Widzimy, że na tej próbce, podobnie jak w przypadku T^0 , obserwujemy charakterystyczne struktury. Są one jednak nieco mniejsze i mniej regularne względem trójkątów obserwowanych na T^0 . Kształtem przypominają poszarpane, postrzępione trójkąty podobne do choinek. Ten odmienny kształt, w szczególności poszarpanie wynika ze wzrostu w reżimie FME. W tym trybie wzrostu dynamicznie przełączamy się między istotnie różnymi warunkami wzrostu: bogatymi w azot i ubogimi w azot. Towarzyszy im również obecność wodoru, który, jak opisaliśmy wcześniej w rozdziale 4.1, prowadzi do trawienia materiału – w szczególności krawędzi atomowych. Przyglądając się trójkątom na próbce T_d , dostrzeżemy, że każdy

z nich zawiera charakterystyczny punkt, wokół którego narasta materiał. Przykład takiego

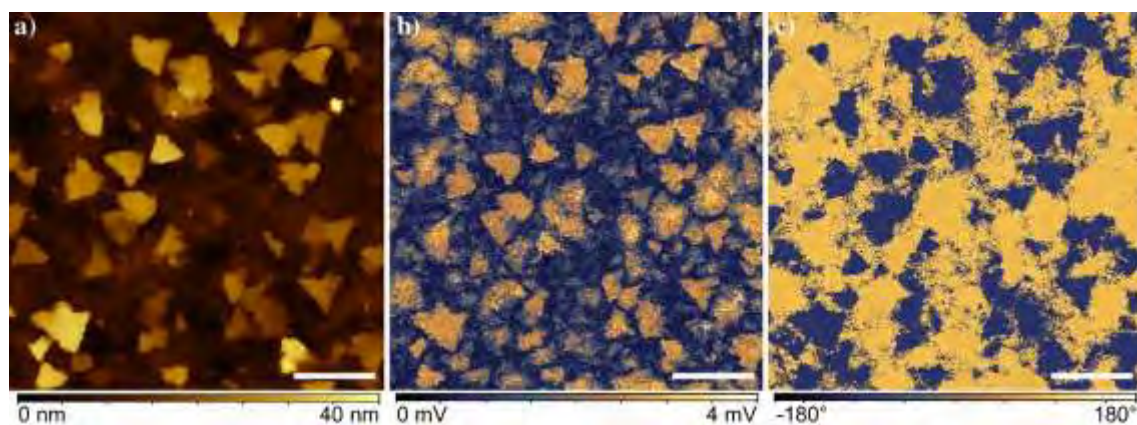


Rys. 5.29 Morfologia próbki T_d zarejestrowana przy użyciu mikroskopii sił atomowych. a) Pomiar w większym obszarze. b) Pomiar z większą rozdzielczością zorientowany na zobrazowanie trójkątnej struktury. Skala została dobrana w taki sposób, aby zaobserwować zmiany wysokości na powierzchni trójkąta. Wstawka przedstawia profil wysokości wzdłuż czerwonej linii.

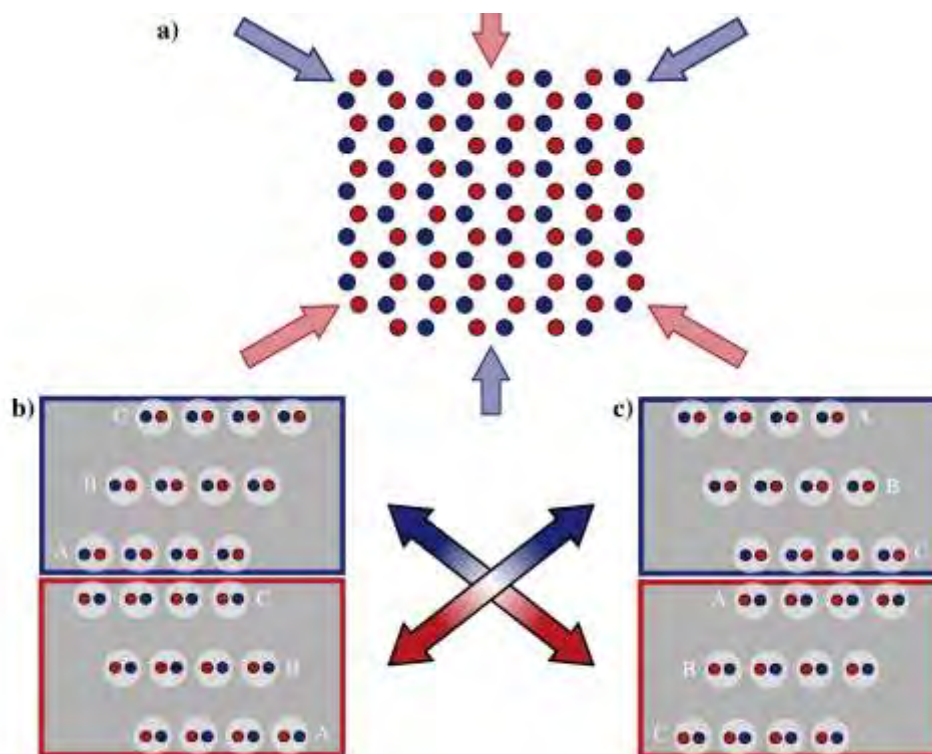
defektu można zobaczyć na Rys. 5.29b). Profil wysokości zarejestrowany wzdłuż trójkąta wskazuje, że obserwowane tarasy odpowiadają kolejnym stopniom atomowym. Mamy zatem do czynienia z dyslokacją śrubową. Zgodnie z teorią Burtona-Cabrera-Franka podczas wzrostu kryształu w warunkach niepełnego wysycenia prekursorów dochodzi do powstawania dyslokacji śrubowych [475–477]. Takie warunki mogą być spełnione poprzez pulsowanie prekursorów. Co więcej powstanie dyslokacji śrubowej naturalnie prowadzi do powstania stale odsłoniętych krawędzi atomowych, co zwiększa prędkość wzrostu wokół defektu. Takie zachowanie zostało zaobserwowane dla wielu, różnych materiałów warstwowych [478–487]. W przypadku dichalkogenków metali przejściowych powstanie dyslokacji śrubowej indukuje wzrost niecentrosymetrycznej fazy 3R o ułożeniu warstw atomowych typu ABC w analogiczny sposób do rBN [487]. Podobnego mechanizmu powstawania rBN wokół dyslokacji śrubowej można spodziewać się w przypadku naszej próbki T_d .

W kolejnym kroku wykonaliśmy mapowanie mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej dla próbki T_d . Wyniki przedstawiamy na Rys. 5.30. Widzimy, że

struktury przypominające kształtem na obrazie topografii (Rys. 5.30a)) postrzępione trójkąty charakteryzuje się stosunkowo silną odpowiedzią piezoelektryczną na mapie amplitudy (Rys. 5.30b)). Na podstawie serii pomiarów dla różnych napięć V_{AC} przykładanych między próbką a sondą oszacowaliśmy wartość współczynnika piezoelektrycznego dla tych struktur wynoszący $d_{33} = 2,3$ pm/V. Otrzymana wartość jest zbliżona do tej otrzymanej dla trójkątów na próbce T⁹. Co ciekawe, obszary wykazujące aktywność piezoelektryczną poza strukturami postrzępionych trójkątów w stosunkowo płaskiej części na topografii charakteryzują się istotnie większą odpowiedzią piezoelektryczną, dając $d_{33} = 3,3$ pm/V. Być może wynika to z lepszego ułożenia krystalograficznego warstw atomowych względem grubszych struktur rosnących wokół dyslokacji. Wektory polaryzacji obu z tych dwóch rodzajów struktur piezoelektrycznych są zorientowane względem siebie przeciwnie, tworząc kąt $\Delta\varphi = (186,8 \pm 10,0)^\circ$ (Rys. 5.30c)). Wynik ten jest spójny ze wcześniejszą analizą przeprowadzoną dla próbki T⁹. W dalszej części skupimy się na bezpośrednim wskazaniu różnic między tymi dwoma klasami trójkątów dających odpowiedź piezoelektryczną o przeciwnym zwrocie.



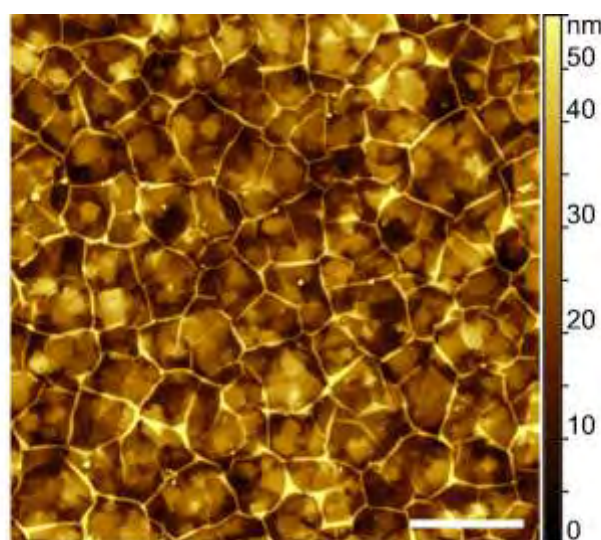
Rys. 5.30 Wyniki pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej dla próbki T_d: a) topografia, b) amplituda, c) faza. Pasek skali odpowiada 1 μm.



Rys. 5.31 Schemat struktury krystalicznej obrazowanej w wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. a) Rzut z góry na warstwę atomową azotku boru z zaznaczonymi strzałkami kierunkami wzdłuż których należy obrazować materiał, aby obserwować płaszczyznę *a*. Korolami strzałek rozróżnione są równoważne ze względu na symetrię kryształu kierunki. b) i c) Rzut z boku na płaszczyznę krystaliczną *a* struktur odpowiednio ABC i CBA. Kolory ramek odpowiadają odpowiedniemu kierunkowi obrazowania zgodnie z kolorami strzałek na a). Czerwone i niebieskie koła wskazują na położenie atomów odpowiednio boru i azotu. Białe koła odzwierciedlają spodziewany kontrast w HRTEM.

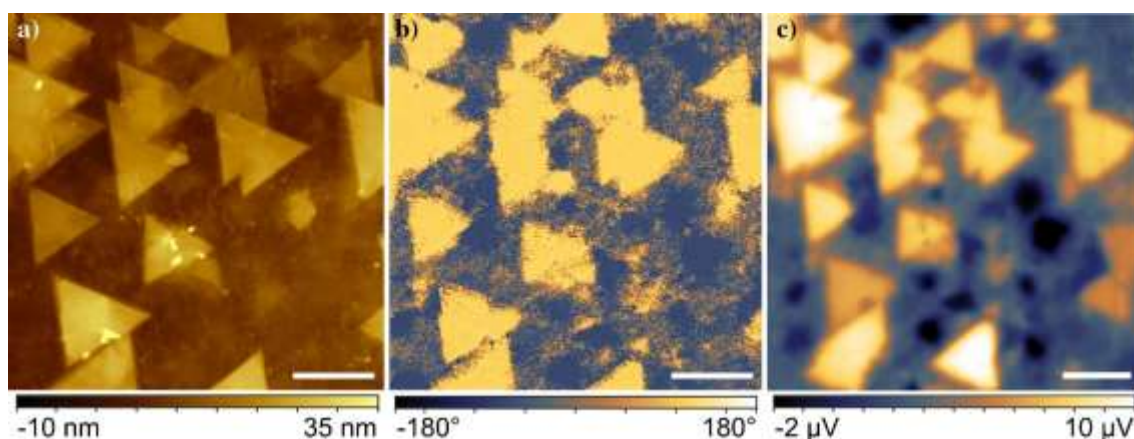
Zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 5.27 oba rodzaje domen piezoelektrycznych („w górę” na próbce T^g oraz „w dół” na próbce T_d) powinny składać się z rBN z różnicą polegającą na kolejności warstw atomowych CBA lub ABC. Określenie tego rodzaju ułożeń jest możliwe jedynie w wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej przy obrazowaniu płaszczyzny krystalicznej *a*. Jak można zauważyć na Rys. 5.31a), obrazowanie HRTEM umożliwiające identyfikację politypu jest możliwe z sześciu kierunków, z czego możemy wyróżnić dwie grupy równoważnych kierunków. Kąt między równoważnymi kierunkami wynosi 120° , co w bezpośredni sposób wynika z symetrii kryształu. Wspomniane dwie grupy odróżniają się kolejnością atomów boru i azotu. Dla granatowych strzałek atomy boru występują po prawej stronie, podczas gdy dla czerwonych strzałek po lewej. Należy jednak zwrócić uwagę, że w rzucie z boku obrazowanym w TEM (Rys. 5.31b, c)) nie rozróżniamy pojedynczych atomów.

Widzimy kontrast wynikający z interferencji funkcji falowych. W związku z tym jasne koła odpowiadają parze kolumn atomowych boru i azotu. W konsekwencji podczas pomiaru nie wiemy, czy obrazowana struktura reprezentuje sytuację oznaczoną granatową czy czerwoną ramką. Oznacza to, że w eksperymencie struktura ABC z granatowej ramki jest nierozróżnialna od struktury CBA z ramki czerwonej.



Rys. 5.32 Obraz AFM morfologii powierzchni próbki T_d^9 .

Aby rozwikłać problem nierozróżnialności struktur, skorzystamy z faktu, że w badanych próbkach występują antyrównoległe zorientowane trójkąty. Dzięki temu podczas pomiarów mamy dostęp zarówno do rzutu oznaczonego granatową ramką jak i do rzutu z czerwonej ramki. Zatem mając na jednej próbce wyrośnięte w obu kierunkach zarówno dobrze ułożone, gładkie trójkąty jak również te z nierówną krawędzią, będziemy w stanie rozróżnić oba rodzaje ułożeń atomowych. Z taką intencją wyhodowaliśmy próbkę T_d^9 . Dla tej próbki połączyliśmy procedury wzrostowe dla próbek T_d oraz T^9 , czyli najpierw wyhodowaliśmy kopię T_d , a następnie w tym samym procesie wzrostu zmieniliśmy warunki na CFG, które to powodują wzrost gładkich trójkątów jak w próbce T^9 . Obraz morfologii dla próbki T_d^9 przedstawiamy na Rys. 5.32. Widzimy, że zgodnie z oczekiwaniami próbka zawiera oba rodzaje trójkątów, które są zorientowane w obu kierunkach.

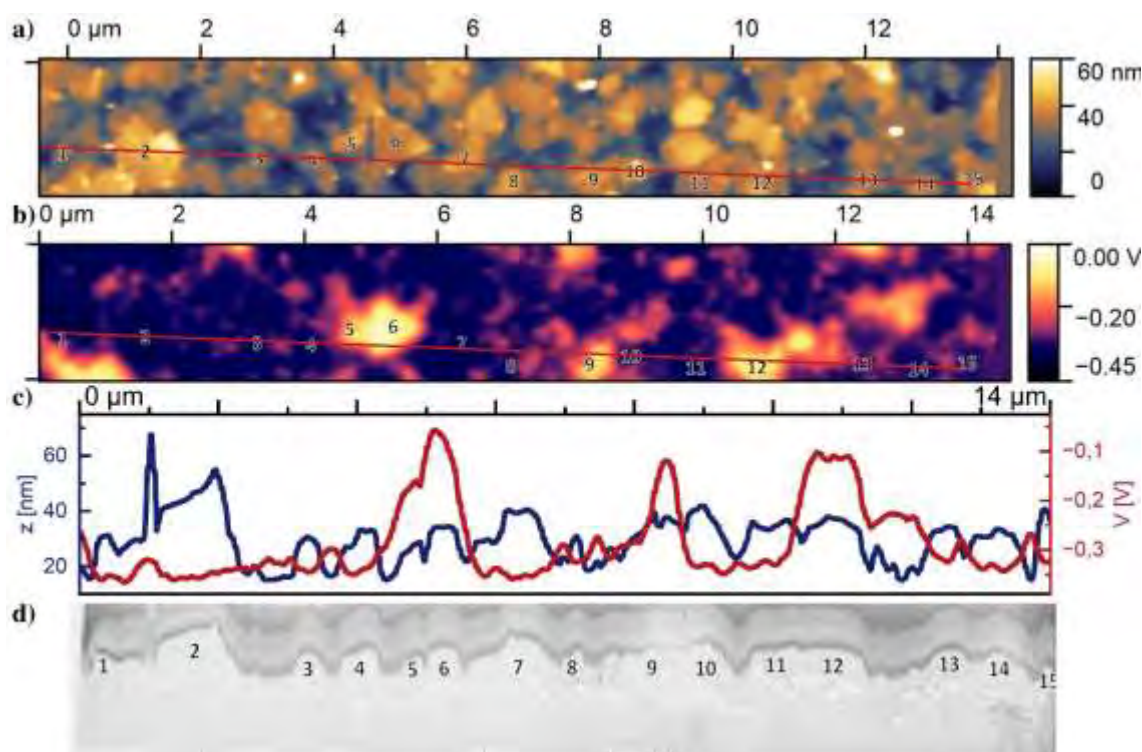


Rys. 5.33 Porównanie wyników PFM i KPFM dla próbki T⁹: a) topografia próbki, b) faza PFM, c) potencjał KPFM. Pasek skali na każdym z obrazów odpowiada 1 μm .

Na Rys. 5.33 przedstawiamy wyniki pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej oraz mikroskopii Kelvina dla tego samego obszaru na próbce T⁹. Korelacja wyników z tych dwóch technik jest krokiem pośrednim do dalszej analizy danych. Wybraliśmy tę próbkę, ponieważ jej struktura jest łatwiejsza w interpretacji względem pozostałych z omawianych próbek. Dyskutowane do tej pory wyniki pomiarów PFM dają dostarczają nam informacji na temat własności piezoelektrycznych badanych próbek. Ze względu na to, że jest to technika ilościowa, możliwe jest wyznaczenie wartości liczbowych obserwowanych efektów. Ma ona jednak kilka ograniczeń. W szczególności wymaga pomiaru w trybie kontaktowym oraz ze względu na gromadzenie istotnego zbioru danych wymaga precyzyjnej kalibracji oraz większej ilości czasu na pojedynczy pomiar. Z kolei pomiar KPFM jest stosunkowo prostszy do wykonania. Jest również szybszy. Co więcej, odbywa się w trybie przerywanego kontaktu, co nie jest możliwe w przypadku PFM. Aspekt ten jest szczególnie ważny w kontekście pomiarów membran, które wykonywaliśmy w toku prowadzonych badań. Pomiary te nie zapewniły jednak zwiększenia zrozumienia powstawania domen piezoelektrycznych i dlatego nie zamieszczamy ich wyników w niniejszej pracy. Wadą KPFM jest z kolei brak informacji ilościowych na temat obserwowanych efektów piezoelektrycznych oraz ze względu na rozkład pola elektrycznego między próbką a sondą znajdującą się nad jej powierzchnią obserwowane struktury są bardziej rozmyte. Niemniej jednak domeny piezoelektryczne obserwowane na obrazie fazy PFM (Rys.

5.33a)) są obserwowane również jako jaśniejsze obiekty na mapie potencjału KPFM (Rys. 5.33b)).

Ze względu na zgodność obserwowanego kontrastu między tymi oboma technikami AFM, możliwe jest identyfikowanie domen odpowiedniego rodzaju, wykorzystując KPFM zamiast PFM. W ten sposób możemy w krótszym czasie rejestrować duże powierzchniowo mapy domen. Jest to szczególnie istotne, ponieważ w kolejnym kroku analizy chcieliśmy dokonać korelacji między występowaniem odpowiedniej domeny obrazowanej w AFM z obrazem przekroju z HRTEM. Zadanie to stanowi wyzwanie, ponieważ kilka warunków musi być spełnione jednocześnie. Po pierwsze należy znaleźć dokładnie to samo miejsce na próbce przy użyciu mikroskopii sił atomowych oraz skaningowej mikroskopii elektronowej, z wykorzystaniem której przygotowywana jest lamelka. O ile trójkątne struktury są dobrze widoczne w obrazie topografii AFM, tak przy obrazowaniu wiązką elektronową są one trudne do odróżnienia od reszty powierzchni próbki. Co więcej, trójkąty mają rozmiary rzędu $\sim 1 \mu\text{m}$. W związku z tym należy je obrazować w stosunkowo dużym powiększeniu, co utrudnia poszukiwania bardzo konkretnego miejsca na próbce. Druga trudność polega na tym, że lamelka musi być wycięta w odpowiednim kierunku, aby móc obrazować odpowiednią płaszczyznę krystalograficzną w HRTEM. Długość lamelki wynosi typowo od kilku do kilkunastu nanometrów. Zatem na odpowiednio krótkim odcinku o odpowiedniej orientacji muszą zawrzeć się wszystkie cztery rodzaje trójkątów: domeny „w górę” i „w dół” obie w dwóch antyrównoległych ułożeniach. Ponadto, ostateczna grubość lamelki musi mieć kilkadziesiąt nanometrów. Z kolei sam proces jej pocieniania wiązką jonów nie jest w pełni kontrolowany. Dlatego lamelka nie jest pocieniana symetrycznie z obu stron i nie ma pewności, że wybrany zestaw struktur zawrze się w lamelce umieszczonej w mikroskopie TEM. Jednocześnie na potrzeby korelacji wyników z AFM i TEM konieczne jest precyzyjne wskazanie, któremu fragmentowi mapy AFM odpowiada obrazowana struktura w TEM. Mimo dużego stopnia trudności wymaganej procedury ostatecznie udało nam się skorelować wyniki z obu technik pomiarowych.



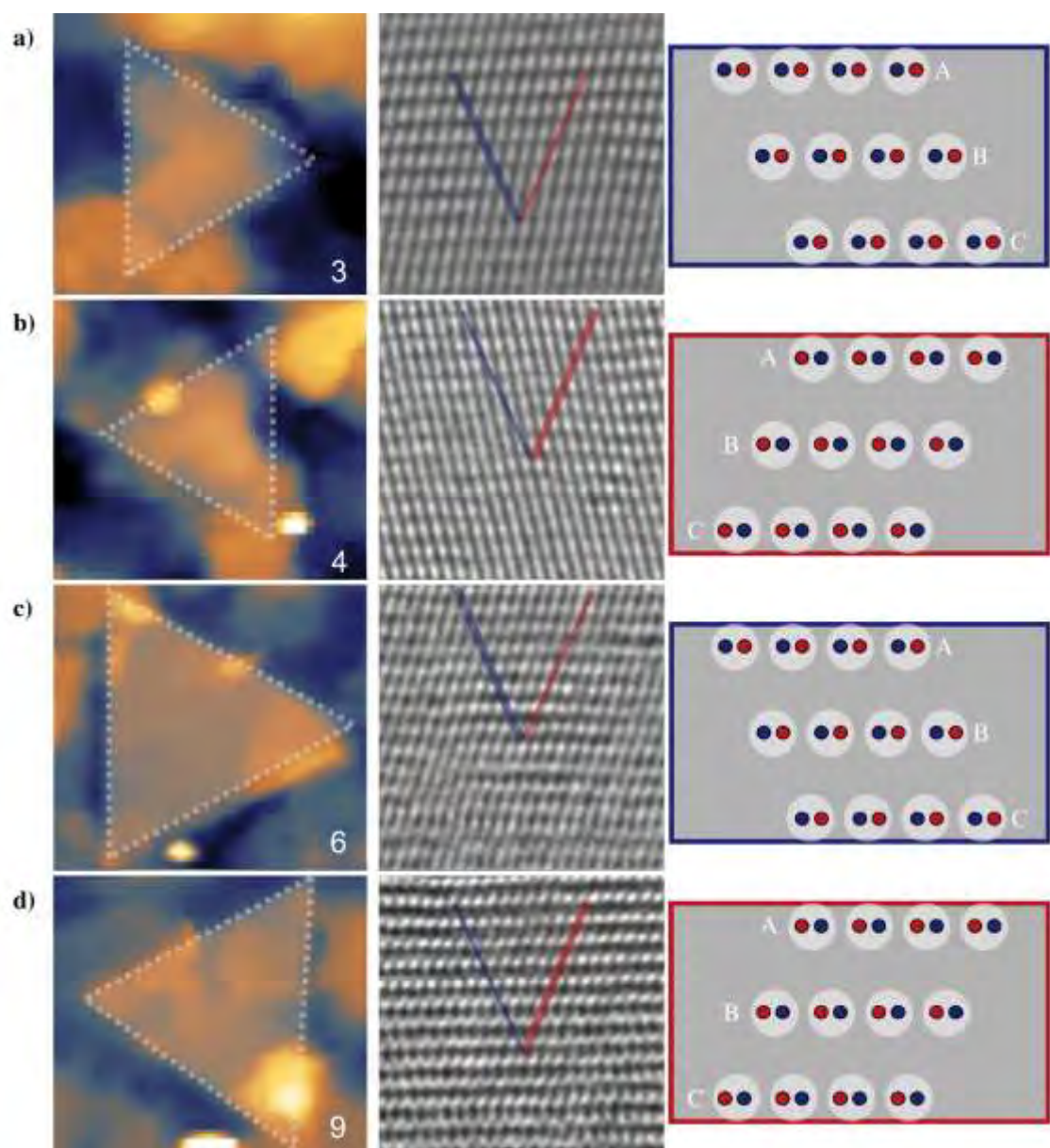
Rys. 5.34 Korelacja wyników AFM i TEM: a) topografia, b) potencjał KPFM, c) profil wysokości z (granatowa krzywa) i potencjału V (czerwona krzywa) wzdłuż linii zaznaczonych na a) i b), d) zbiór połączonych obrazów TEM otrzymanych wzdłuż lamelki. Skala przestrzenna na obrazach TEM różni się dla kierunku wertykalnego i horyzontalnego. Liczby na panelach numerują kolejne trójkątne struktury.

Na Rys. 5.34 przedstawiamy obszar próbki, z którego została przygotowana lamelka. Na obrazie topografii AFM (Rys. 5.34a)) widoczne są zarówno struktury gładkich trójkątów jak również bardziej nieregularnych struktur. Struktury te kontrastują ze sobą na mapie KPFM (Rys. 5.34b)), co potwierdza, że próbka Td^g zawiera dobrze widoczne, wyrośnięte struktury o dwóch przeciwnych polaryzacjach piezoelektrycznych. Wykonując serię obrazów TEM, otrzymaliśmy obraz wzdłuż całej lamelki, co przedstawiamy na Rys. 5.34d). Obrazy przeskalowaliśmy w taki sposób, aby kierunek wertykalny był rozciągnięty względem horyzontalnego. Tego rodzaju nietypowe przedstawienie danych TEM umożliwiło nam porównanie ich z wynikami AFM, dla których skala w płaszczyźnie skanowania jest wyrażana w mikrometrach, podczas gdy skala wysokości w nanometrach. Na tej podstawie określiliśmy linię, wzdłuż której została wykonana lamelka. Widzimy, że przechodzi ona przez każdy z rodzajów interesujących nas struktur. Przeciwnie zorientowanie wyrośniętych struktur potwierdza profil zebrany wzdłuż czerwonej linii otrzymanych map AFM, który przedstawiamy na

Rys. 5.34c). Widzimy, że dla wyrośniętych na powierzchni struktur (wzrost granatowej krzywej, topografia) obserwujemy zarówno wzrost jak i spadek potencjału rejestrowanego w KPFM (czerwona krzywa). W szczególności skupimy się na trójkątach oznaczonych numerami 3 (domena „w dół” skierowana w prawo), 4 (domena „w dół” skierowana w lewo), 6 (domena „w górę” skierowana w prawo), 9 (domena „w górę” skierowana w lewo). W przyjętej konwencji kierunek prawo-lewo oznacza, w którą stronę skierowany jest wierzchołek trójkątnej struktury.

Wyniki pomiarów dla diskutowanego zestawu trójkątów przedstawiamy na Rys. 5.35. Dużo łatwiejsze w interpretacji są struktury trójkątów o równych krawędziach. Możemy dla nich określić kształt, który ograniczyliśmy przerywanymi liniami. Mniej oczywiste jest jednak określenie kształtu dla struktur interpretowanych jako domeny „w dół” i zakreślone kształty bazują na naszych przypuszczeniach. Dzięki umiejętnej korelacji wyników AFM i HRTEM, możemy określić strukturę krystaliczną każdego z tych obiektów. Aby móc lepiej przyporządkować przesunięcie kolejnych warstw atomowych do widocznego obrazu HRTEM, przeprowadziliśmy linie pochylone pod kątem $\pm 23,5^\circ$. Kąt ten w bezpośredni sposób wynika ze parametrów sieciowych azotku boru ($\arctg(\text{długość wiązania}/\text{stała sieci w kierunku } c)$). Zatem niebieskie linie odpowiadają sytuacji przesunięcia kolejnych warstw atomowych w lewo, podczas gdy na czerwono odznaczony jest kierunek dla przesunięć w prawo. Widzimy, że w ramach danego zdjęcia białe kulki reprezentujące kolumny atomów w HRTEM układają się wzdłuż tylko jednej z linii. Linie tę dla każdego obrazu pogrubiliśmy. Na tej podstawie możemy nakreślić model kulkowy struktury atomowej. W przypadku gładkich trójkątów jest to przesunięcie kolejnych warstw atomowych od wierzchołka trójkąta do pionowej na obrazie AFM jego krawędzi. Obserwacja ta jest zgodna z naszymi oczekiwaniami diskutowanymi przy okazji Rys. 5.28 i potwierdza nasz model formowania się trójkątów o gładkich krawędziach. Inaczej jest natomiast w przypadku struktur określanych jako domeny „w dół”. Na podstawie naszego modelu przedstawionego na Rys. 5.31 ułożenie kolejnych warstw atomowych powinno być odwrotne niż to obserwowane na obrazach

HRTEM. W szczególności, tak samo zorientowane trójkątne struktury domeny „w dół”



Rys. 5.35 Struktura krystaliczna trójkątów a) 3, b) 4, c) 6, d) 9. Kolejne panele przedstawiają topografię AFM wraz z zarysowaną przerywaną linią trójkątnym kształtem, wynik HRTEM, model kulkowy obserwowanej struktury. Linie pomocnicze na obrazach HRTEM poprowadzone są pod charakterystycznym dla struktury rBN kątem $23,5^\circ$. Pogrubiona linia wskazuje na ułożenie obecne w obrazowanej strukturze.

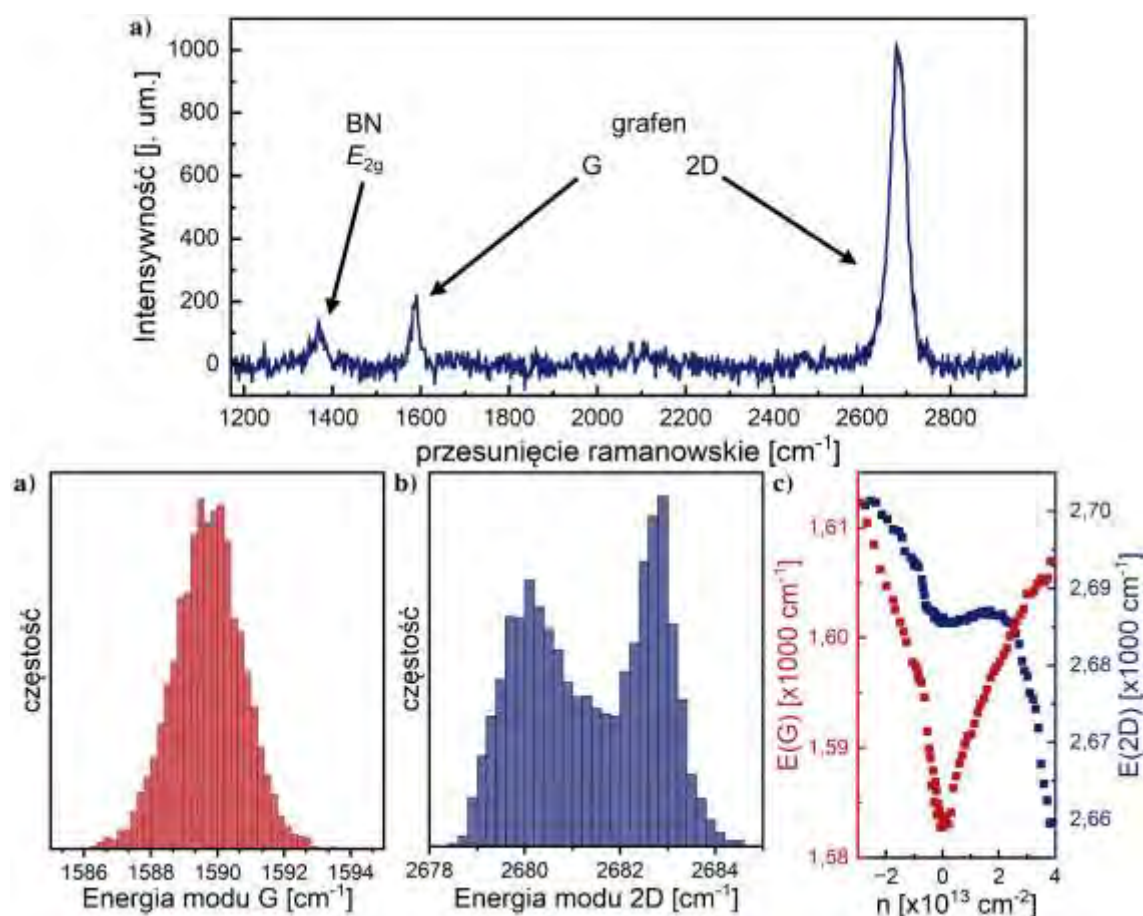
oraz „w górę” zgodnie z naszym modelem powinny wykazywać przesunięcie warstw atomowych w przeciwnych kierunkach. Tu natomiast kierunki są zgodne między strukturami. Może to sugerować, że nasz spójny do tej pory model nie jest poprawny lub przynajmniej część jego założeń, np. zakończenie krawędzi atomowych azotem lub też niepoprawnie określiliśmy kierunek struktury w AFM. Jest to prawdopodobne ze

względu na jej bezkształtność i niższą rozdzielczość przestrzenną obrazu AFM. Należy zatem wykonać dodatkowe badania, które potwierdziłyby lub istotnie podważyły prezentowany model tworzenia struktur piezoelektrycznych.

Chcąc zaprezentować użyteczność omawianych struktur trójkątnych przygotowaliśmy nową próbkę podobną do T⁹. Jednak podczas ostatniej fazy CFG przerywaliśmy dopływ prekursorów do reaktora, pozostawiając przy tym stały przepływ gazu nośnego – wodoru. W ten sposób powstała próbka z wyraźnie zarysowanymi trójkątami oraz niezerową odpowiedzią piezoelektryczną o polaryzacji przeciwnej do tej na trójkątach. Ze względu na mieszaną odpowiedź piezoelektryczną nazwaliśmy ją T^{9m} (m pochodzi od „mieszana”). Na tak przygotowaną próbkę odłożyliśmy monowarstwę atomową grafenu, tworząc strukturę Gr/BN/Au/Al₂O₃. Następnie wykonaliśmy na niej pomiary spektroskopii ramanowskiej.

Na przykładowym widmie otrzymanym przy pobudzaniu laserem o długości fali 532 nm i przedstawionym na Rys. 5.36a) możemy wyróżnić piki charakterystyczne dla modów E_{2g} w azotku boru (1367 cm^{-1}), G (1590 cm^{-1}) i 2D (2680 cm^{-1}) w grafenie [349,488]. Następnie wykonaliśmy mapę przestrzenną na powierzchni $7\times 7\text{ }\mu\text{m}^2$ z krokiem co $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Dzięki temu mogliśmy mieć pewność, że plamka lasera będzie trafiać zarówno w przestrzenie na trójkątach jak i poza nimi. Moc wiązki lasera podczas pomiaru wynosiła około 0,5 mW. Zwróciliśmy uwagę, aby nie była ona zbyt duża, aby nie wprowadzać dodatkowych defektów do warstwy grafenu i nie utleniać jej. Do otrzymanych widm w miejscach występowania pików G i 2D dopasowaliśmy krzywe Lorentza. Histogramy rozkładu energii pików przedstawiamy na Rys. 5.36b), c). Widzimy, że rozkład energii modu G jest opisany przez pojedynczy rozkład Gaussa, podczas gdy dla modu 2D obserwujemy wyraźne dwie populacje energii dla zmierzonych widm. Energie pików ramanowskich w grafenie są czułe na naprężenia oraz koncentrację nośników w materiale [488,489]. Dzięki wzięciu pod uwagę bardzo wielu widm (w naszym przypadku jest to kilka tysięcy widm) możliwe jest w ujęciu statystycznym

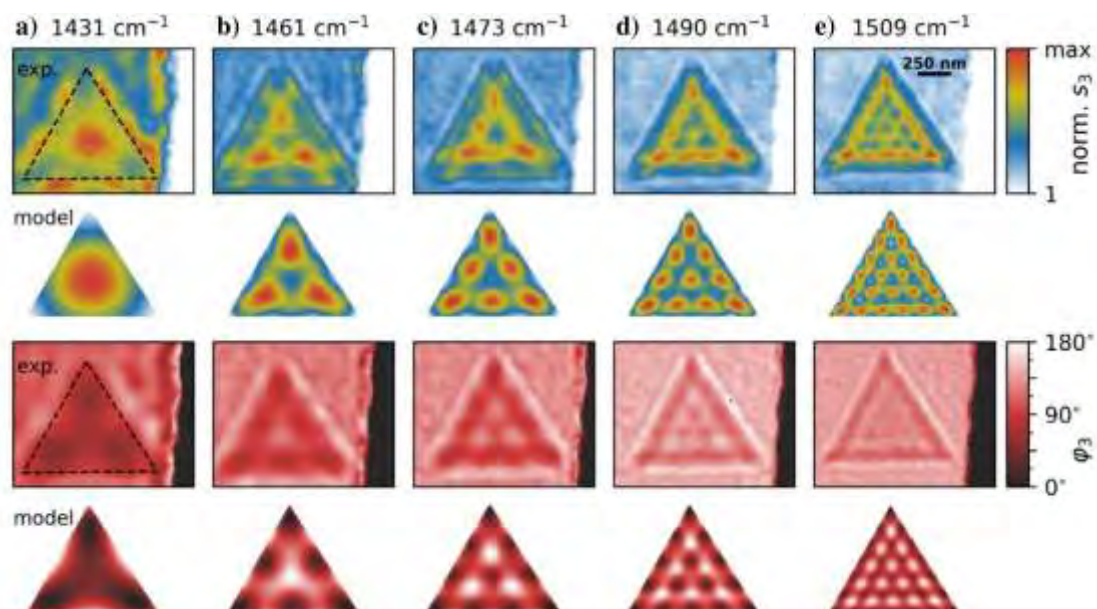
rozdzielenie tych dwóch efektów. Zależność energii modów drgań w grafenie od



Rys. 5.36 Wyniki pomiarów spektroskopii ramanowskiej na strukturze Gr/T^{9m}/Au/Al₂O₃. a) Przykładowe widmo z zaznaczonymi pikami charakterystycznymi dla grafenu (G i 2D) oraz azotku boru (E_{2g}). b) i c) Rozkład energii modów odpowiednio G i 2D otrzymane na podstawie dopasowań krzywych Lorentza. d) Spodziewana zależność energii modów 2D i G od koncentracji nośników w grafenie. Dane na panelu d) pochodzą z [488].

koncentracji nośników przedstawiamy na Rys. 5.36d). Zależność ta dla pików G jest dość symetryczna wokół zera, podczas gdy dla pików 2D zmienia się dynamicznie dla ujemnych wartości i jest stosunkowo płaska dla dodatnich. Zatem otrzymane przez nas rozkłady energii mogą sugerować, że obecność domen piezoelektrycznych w naszych próbkach może powodować zmiany koncentracji nośników w grafenie. Co więcej, domeny o przeciwnej fazie wpływałyby również w odwrotny sposób na zmiany koncentracji. Wskazują na to dwie populacje energii dla pików 2D, które potencjalnie wynikają z dynamicznej zmiany zależności $E_{2D}(n)$ oraz pojedyncza populacja energii dla pików G motywowana symetrycznym kształtem zależności $E_G(n)$. Obserwowane rozkłady mogłyby być prawdopodobnie dodatkowo wzmacniane pod wpływem przyłożenia

zewnętrznego pola elektrycznego do domen piezoelektrycznych. Zatem struktury zbudowane w oparciu o piezoelektryczny azotek boru można by wykorzystać do stworzenia nowego rodzaju tranzystorów.



Rys. 5.37 Mody polarytonowe związane w trójkątach rBN na próbce T¹. Dwa górne rzędy: obrazy amplitudy sygnału s_3 uzyskane metodą s-SNOM (trzeci rząd demodulacji), zarejestrowane dla wybranych liczb falowych wzbudzenia rosnących od a) do e), wraz z odpowiadającymi im symulacjami. Wysokie intensywności przedstawiono kolorem czerwonym, natomiast niskie kolorem niebieskim. Wszystkie obrazy zostały najpierw znormalizowane względem odpowiedniej wartości sygnału podłoża Si/SiO₂, a następnie względem własnej wartości maksymalnej. Dolny rząd: odpowiadające im obrazy fazy φ_3 z pomiarów s-SNOM, ponownie znormalizowane względem podłoża Si/SiO₂, wraz z odpowiednimi symulacjami. Kontur trójkąta rBN zaznaczono na panelu a) czarną, przerywaną linią.

Inną demonstracją wykorzystania trójkątnych struktur BN jest obserwacja modów polarytonowych związanych w trójkątach rBN. Do zademonstrowania tego zjawiska wykorzystaliśmy omawianą wcześniej próbkę T¹. Wyniki pomiaru przy użyciu skaningowej mikroskopii optycznej bliskiego pola typu rozproseniowego (s-SNOM, ang. scattering-type scanning near-field optical microscopy) prezentujemy na Rys. 5.37. Na obrazach amplitudy i fazy sygnału można zauważyć wyraźne minima i maksima pochodzące od interferencji polarytonów związanych w strukturze trójkąta. Przy pobudzaniu z coraz większymi energiami dostrzegalne są kolejne mody fali stojącej. Obserwacja modów polarytonowych była do tej pory możliwa jedynie za sprawą odpowiedniej strukturyzacji płatków hBN. W tym przypadku mody te istnieją sprawą przygotowanych przez nas trójkątów rBN i jest pierwszą tego typu na materiale

epitaksjalnym. Jednocześnie daje szansę na łatwe skalowanie obserwowanych efektów ze względu na charakter technik wzrostu epitaksjalnego.

Podsumowanie

W ramach tej części pracy dokonaliśmy separacji przestrzennej politypów azotku boru. Osiągnęliśmy to poprzez tworzenie struktur trójkątnych rBN na ciągłej warstwie zdominowanej przez hBN. Poprzez wzrost przy użyciu izotopowo wzbogaconego prekursora boru pokazaliśmy, że struktury charakterystycznych trójkątów z gładkimi krawędziami powstają w wyniku wzrostu w reżimie CFG na ciągłej warstwie hodowanej w reżimie FME. Polityp trójkątnych struktur potwierdziliśmy poprzez analizę orientacji krawędzi kolejnych warstw atomowych oraz widma charakterystyczne dla dimera węglowego otrzymane w katodoluminescencji. Wykonaliśmy również pomiary HRTEM, dla których wprost można się dowiedzieć na temat ułożenia kolejnych warstw atomowych. Wyniki ze wszystkich wspomnianych technik spójnie potwierdziły, że wyrośnięte trójkąty składają się z rBN. Zaproponowaliśmy również mechanizm powstawania trójkątów opierający się na zarodkowaniu kolejnych warstw atomowych wzdłuż jednej z krawędzi trójkąta. Na jego podstawie można również wyjaśnić, dlaczego wszystkie trójkąty o gładkich krawędziach wykazują tę samą orientację odpowiedzi piezoelektrycznej.

Oprócz trójkątów o gładkich krawędziach obserwujemy na próbkach również domeny piezoelektryczne o przeciwnej orientacji i bardziej nieregularnym kształcie. Mechanizm ich tworzenia jest inny. Powstają one wokół dyslokacji śrubowych, których powstawanie jest bardziej prawdopodobne w reżimie wzrostu FME. Na drodze pomiarów mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej scharakteryzowaliśmy własności piezoelektryczne obu rodzajów domen. Otrzymane wartości współczynników piezoelektrycznych d_{33} wynoszą około 2,3 pm/V.

Przyczyn powstawania odmiennej polaryzacji tych dwóch rodzajów struktur upatrujemy w różnym ułożeniu kolejnych warstw atomowych. Jest to ułożenie typu ABC dla struktur poszarpanych trójkątów o wektorze polaryzacji skierowanym w dół próbki

oraz CBA dla struktur trójkątów o gładkich krawędziach i o wektorze polaryzacji skierowanym w górę próbki. Taka interpretacja wynika z analizy mechanizmu wzrostu każdego z rodzajów struktur. Aby udowodnić zaproponowaną interpretację, przeprowadziliśmy korelację wyników z mikroskopii sił atomowych z wynikami z pochodzącymi z wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Mimo obrazowania dokładnie tych samych struktur przy użyciu tych dwóch technik pomiarowych nie udało nam się bezpośrednio potwierdzić zaproponowanej hipotezy, sugerując konieczność powtórzenia tych trudnych pomiarów.

Na koniec zademonstrowaliśmy przykłady zastosowania wyhodowanych struktur rBN. Pozwoliły one na zmianę koncentracji nośników elektrycznych w monowarstwie grafenu oraz zaobserwowanie kolejnych związanych modów polarytonów w strukturze trójkątów.

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacji: M. Scharpey, O. Schröer, D. Wigger, L. Miler, **J. Iwański**, A. Wysmołek, J. Binder, I. Niehues*, Phonon polariton confinement in isotopically pure MOVPE-grown BN triangles (2026) (w recenzji).

Podziękowania

Tak dobre zrozumienie powstawania i własności domen piezoelektrycznych było jednym z większych wyzwań podjętych w ramach niniejszej pracy badań. Wymagało to również przeprowadzenia wielu, często bardzo zaawansowanych eksperymentów. Dlatego chciałbym serdecznie podziękować gronu osób, które przyczyniły się do sukcesów zawartych w tym rozdziale. W szczególności dziękuję Izabeli Rogali i Janowi Złotopolskiemu-Pirczewskiemu za pomiary i analizę danych AFM i TEM, w szczególności za pomoc w korelacji wyników z obu tych technik, Janowi Pawłowskiemu za trud włożony w opracowanie procedur pomiarowych dających wiarygodne wyniki mikroskopii odpowiedzi piezoelektrycznej oraz wykonanie licznych pomiarów AFM i rzetelną analizę otrzymanych danych, Rafałowi Bożkowi za pomiary KPFM, Annie Reszce za pomiary katodoluminescencji, Marcie Bilskiej za

przygotowanie lamelek do pomiarów TEM, Annie Kalecie za pomiary oraz Sławomirowi Kretowi za udostępnienie układu do pomiarów TEM, Lenie Miler, Maximilianowi Scharpeyowi, Oskarowi Schröerowi, Danielowi Wiggerowi i Iris Niehues za pomiary s-SNOM i związane z nimi symulacje, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w tę część badań dotyczył hodowania próbek BN, projektowania eksperymentów, koordynowania badań, analizy danych, ich interpretacji oraz wyciągania finalnych wniosków.

6. Defekty o niezerowym spinie w azotku boru

We wstępie krótko nakreśliliśmy, dlaczego defekty o niezerowym spinie w półprzewodnikach są istotne z perspektywy zastosowań spintronicznych, między innymi w kontekście pamięci spinowych, czujników pola magnetycznego czy obliczeń kwantowych [490]. Tego rodzaju defekty występują również w azotku boru, co czyni go bardzo dobrym kandydatem do wielu zastosowań optoelektronicznych i spintronicznych [491–495]. Obecnie istnieje wiele strategii na tworzenie defektów o niezerowym spinie w azotku boru, np. naświetlanie protonami, neutronami, czy też domieszkowanie tlenem [496–499]. Najpopularniejszym w momencie pisania pracy defektem spinowym w azotku boru jest ujemnie naładowana luka borowa (V_B^-) [204,495,500]. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na rosnące zainteresowanie wokół spinowych defektów węglowych [208,210,212,213]. Ta klasa defektów wydaje się szczególnie istotna z perspektywy technologii wzrostu MOCVD, ponieważ naturalnym jest, że w procesie wzrostu tą metodą dochodzi do stosunkowo łatwego wbudowywania się węgla w sieć krystaliczną. Jego obecność wydaje się być nieunikniona, ponieważ wynika bezpośrednio z rozkładu metalorganicznych prekursorów stosowanych w tej technice. Ze względu na to, że węgiel znajduje się w układzie okresowym pomiędzy borem a azotem, może on stosunkowo łatwo wbudowywać się w strukturę azotku boru i współtworzyć z nim materiały o mieszanym składzie, takie jak BCN, B_4C czy $BN:C$ [501–504]. Prowadzi to do istotnych zmian właściwości fizycznych i chemicznych materiału.

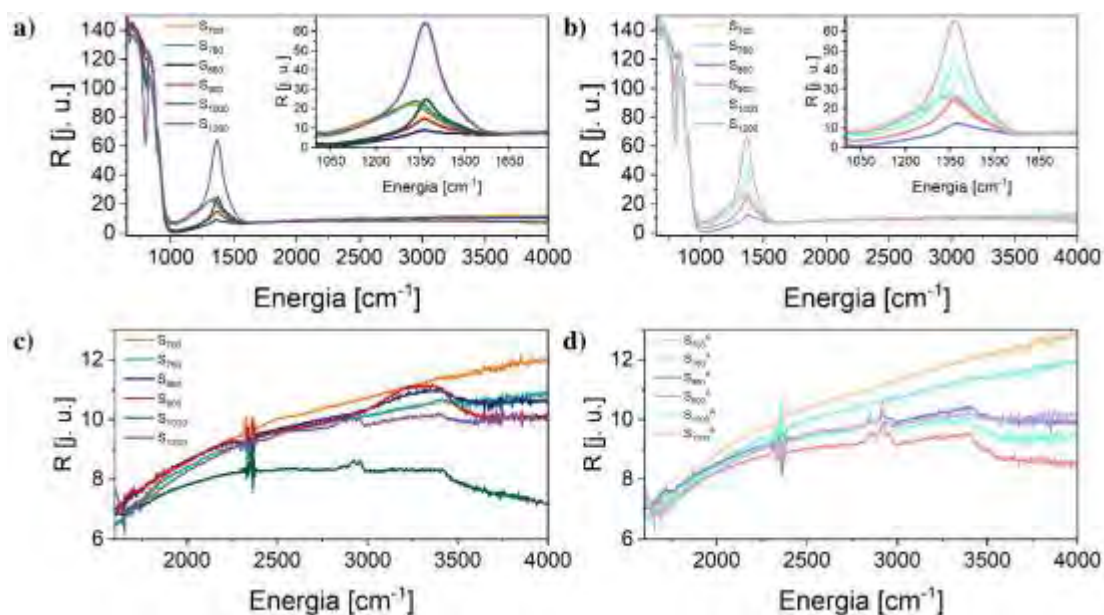
Zarówno badania teoretyczne, jak i eksperymentalne wskazują, że powstawanie defektów spinowych w BN jest skorelowane ze wzrostem niedoskonałości sieci krystalicznej [505–508]. Można zatem przypuszczać, że przynajmniej część obserwowanych centrów spinowych związana jest z kompleksami defektowymi zawierającymi atomy węgla [509–512]. Pomimo tych obserwacji wpływ warunków wzrostu BN na efektywność wbudowywania węgla oraz na powstawanie aktywnych spinowo centrów defektowych pozostaje stosunkowo słabo poznany. Z drugiej strony z perspektywy zastosowań defektów spinowych w technologii ważne jest skuteczne

sterowanie tworzeniem określonego typu defektów w procesie MOCVD. W związku z tym dalsza część tego rozdziału będzie poświęcona próbie zrozumienia wpływu parametrów wzrostu na tworzenie się defektów spinowych w azotku boru.

W prowadzonych przez nas badaniach naszą interpretację na temat defektów spinowych opieraliśmy na wynikach elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Technika ta ze względu na swoją czułość wymaga stosunkowo dużej objętości materiału o defektach spinowych. Z tego powodu zdecydowaliśmy się na wykorzystanie do tych badań próbek wyhodowanych w reżimie LALP, który pozwala na osiągnięcie dużo większych względem typowych prędkości wzrostu. Wszystkie 7 badanych próbek było hodowanych w takich samych warunkach. Jediną różnicą między nimi była temperatura wzrostu, którą zmienialiśmy w zakresie 700 °C – 1200 °C. Temperatura wzrostu każdej z próbek (S, od angielskiego sample, tj. próbka) jest zakodowana w indeksie dolnym jej nazwy: S₇₀₀, S₇₆₀, S₈₂₀, S₈₆₀, S₉₀₀, S₁₀₀₀, S₁₂₀₀. Po zakończonym procesie wzrostu każdą z próbek dzieliliśmy na dwie części. Jedną z nich była następnie wygrzewana przez 15 min w komorze reaktora w atmosferze azotu w temperaturze 1200 °C. Temperatura i czas wygrzewania był taki sam dla każdej z próbek. W dalszej części próbki wygrzewane będą zawierały w indeksie górnym swojej nazwy literę A (np. S₇₀₀^A, od angielskiego annealed, tj. wygrzana). Druga część próbki stanowiła zaś referencję. W ten sposób mogliśmy zbadać wpływ wygrzewania na tworzenie się defektów spinowych w azotku boru.

Na Rys. 6.1 przedstawiamy widma fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla badanych próbek. Duża wartość odbicia poniżej 1000 cm⁻¹ jest związana z podłożem szafirowym [513]. Pik zlokalizowany w pobliżu 1370 cm⁻¹ odpowiada modowi drgań E_{1u} w azotku boru i stanowi jednoznaczny dowód warstwowej struktury krystalicznej otrzymanego materiału [349,353,354]. Jak można zauważyć we wstawce do Rys. 6.1a), wraz ze wzrostem temperatury wzrostu położenie tego piku przesuwają się w kierunku wyższych energii, co sugeruje poprawę

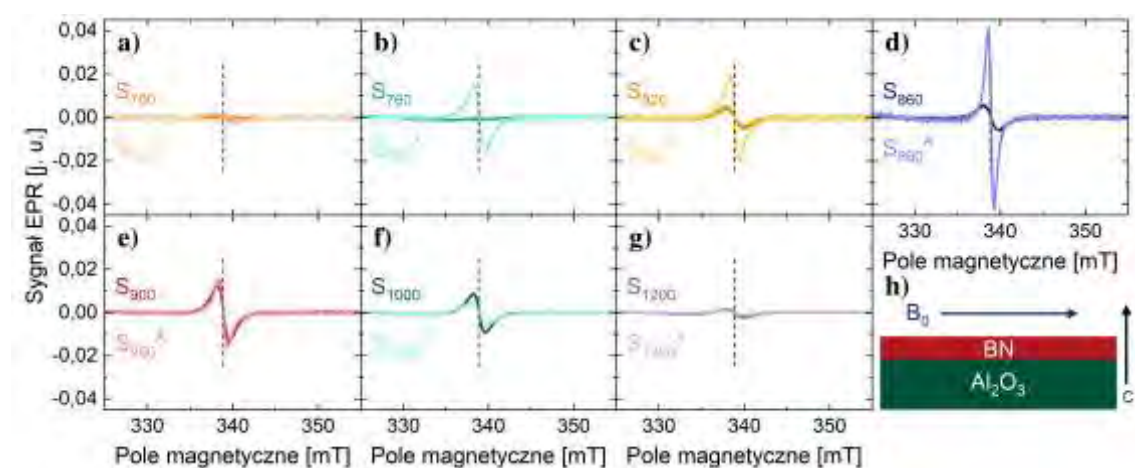
jakości krystalicznej warstwy. Dodatkowo dla próbek S700 i S760 obserwujemy szeroki



Rys. 6.1 Widma fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni otrzymane w temperaturze pokojowej dla próbek a) po procesie wzrostu i b) wygrzewanych. Wstawki prezentują zbliżenie na pik związany z modem E_{1u} w azotku boru. c), d) Widma w zakresie 1600-1400 cm^{-1} odpowiednio dla próbek po procesie wzrostu i wygrzewanych. e) Porównanie intensywności widm dla próbek wygrzanych i niewygrzanych. Panel zawiera dokładnie te same widma, co panele c) i d), lecz są inaczej pogrupowane. Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

sygnał w zakresie 1000-1300 cm^{-1} . Może on być związany ze znaczną liczbą wiązań C-B lub z obecnością amorficznego azotku boru (aBN) [515–517]. Należy podkreślić, że zastosowane procedury wzrostu nie były optymalizowane pod kątem uzyskania najlepszej jakości krystalicznej materiału, lecz raczej w celu zwiększenia koncentracji defektów spinowych w BN. W przypadku wszystkich próbek główny pik związany z BN przesuwa się po wygrzewaniu w kierunku wartości literaturowej charakterystycznej dla sp^2 -BN, wynoszącej około 1370 cm^{-1} (Rys. 6.1b)). Na widmach obserwujemy również pik w pobliżu 800 cm^{-1} . Jego intensywność rośnie wraz ze zwiększeniem temperatury wzrostu i staje się jeszcze bardziej wyraźna po wygrzaniu próbek. Jednocześnie jego położenie pozostaje niezmiennie zarówno dla próbek w stanie bezpośrednio po wzroście, jak i po wygrzewaniu. Z tego powodu nie przypisujemy go do żadnego z modów drgań charakterystycznych dla sp^2 -BN. Wąskie linie w okolicach 2350 cm^{-1} oraz w zakresie 3500-4000 cm^{-1} pochodzą natomiast od gazowego CO_2 i H_2O obecnych w trakcie pomiaru [518]. Dla próbek hodowanych w wyższych temperaturach (S1000, S1200)

zarejestrowaliśmy dodatkowy zestaw pików w zakresie $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 6.1c)). Po wygrzewaniu stają się one jeszcze bardziej wyraźne i pojawiają się również w próbkach hodowanych w niższych temperaturach (S_{860}^A , S_{900}^A), co można zauważyć na Rys. 6.1d). Opisane dwa charakterystyczne elementy widma w podczerwieni w pobliżu 800 cm^{-1} oraz pasmo w zakresie $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ można przypisać odpowiednio modom drgań grup CH_3 oraz wiązanom C-H [518,519]. Ponadto dla próbek hodowanych w temperaturach wyższych niż $760\text{ }^\circ\text{C}$ obserwujemy szerokie pasmo w zakresie $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, które możemy przypisać wiązanom N-H. Jak można zauważyć na Rys. 6.1e), intensywność tego pasma zmniejsza się po wygrzewaniu w atmosferze azotowej.

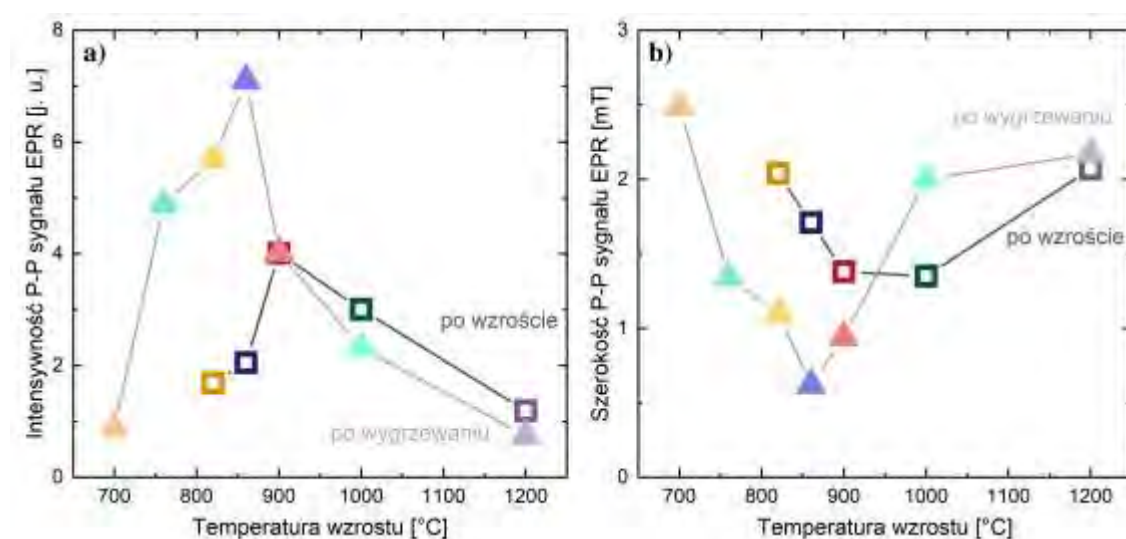


Rys. 6.2 Wyniki elektronowego rezonansu paramagnetycznego otrzymane w temperaturze 5,4 K dla próbek hodowanych w temperaturze: a) $700\text{ }^\circ\text{C}$, b) $760\text{ }^\circ\text{C}$, c) $820\text{ }^\circ\text{C}$, d) $860\text{ }^\circ\text{C}$, e) $900\text{ }^\circ\text{C}$, f) $1000\text{ }^\circ\text{C}$, g) $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Ciemniejsze krzywe dotyczą próbek niewygrzewanych (np. S_{700}) zaś jaśniejsze krzywe próbek wygrzewanych w atmosferze azotowej w temperaturze $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (np. S_{700}^A). Brązowa, przerywana linia wskazuje na g czynnik równy 2,0030. h) Schemat ilustrujący zastosowaną konfigurację pomiarową z zewnętrznym polem magnetycznym B_0 leżącym w płaszczyźnie warstwy BN. Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

Na Rys. 6.2 przedstawiamy wyniki EPR dla analizowanych próbek. Dla każdego widma definiujemy amplitudę P-P (ang. peak-to-peak) jako różnicę pomiędzy najwyższą i najniższą wartością zarejestrowanego sygnału EPR oraz szerokość P-P, która odpowiada różnicy pola magnetycznego pomiędzy maksimum i minimum sygnału EPR. Widzimy, że zarówno amplituda P-P sygnału EPR jak i szerokość sygnału P-P silnie zależą od temperatury wzrostu warstw BN. Efekt ten dotyczy zarówno próbek bezpośrednio po wzroście jak i próbek wygrzanych. Proces wygrzewania wpływa na obie te wielkości, co szczegółowo omówimy w dalszej części. Jednocześnie współczynnik

zyromagnetyczny g pozostaje praktycznie identyczny dla wszystkich badanych próbek i nie wykazuje zauważalnej zależności ani od temperatury wzrostu, ani od wygrzewania. Jego wartość wynosi $g = 2,0030$, przy bardzo niewielkiej zmienności pomiędzy próbkami nieprzekraczającej ± 0.0004 .

Obecność sygnału EPR oraz jego wyraźna zależność od warunków wzrostu wskazują jednoznacznie, że obserwowane właściwości magnetyczne muszą być związane z obecnością defektów strukturalnych lub domieszek w warstwie BN. W przypadku wzrostu BN na szafirze metodą MOCVD do najczęściej występujących defektów należą zanieczyszczenia związane z węglem i tlenem, a także luki borowe i azotowe [278,324,348,437,520]. Rzeczywiście, wcześniejsze badania materiałów takich jak $g\text{-C}_3\text{N}_4$, BCN, BNO oraz porowaty i lity BN wskazują, że obecność tego typu defektów może prowadzić do pojawienia się sygnału EPR o współczynniku g zbliżonym do 2,003 [498,499,511,512,521–529]. Warto zauważyć, że sygnał EPR pochodzący od centrów aktywnych związanych z węglem o tym samym współczynniku g , lecz o szerokości P-P niemal o rząd wielkości mniejszej, obserwowano również w tlenku grafenu [530]. W dalszej części analizy skoncentrujemy się na identyfikacji pochodzenia właściwości spinowych w badanych przez nas warstwach BN, a także na wyjaśnieniu mechanizmu zmian sygnału EPR wywołanych procesem wygrzewania.

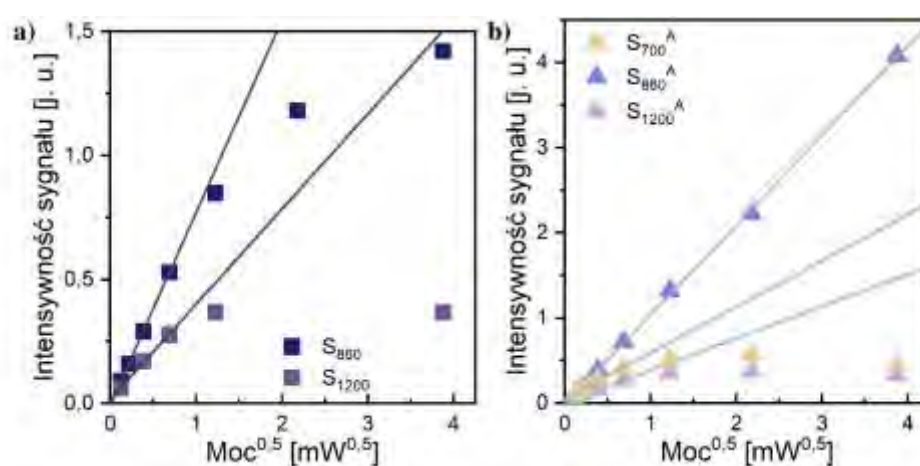


Rys. 6.3 Zależność od temperatury wzrostu a) intensywności P-P sygnału EPR, b) szerokości P-P sygnału. Kwadraty i trójkąty dotyczą wyników odpowiednio dla próbek po wzroście i wygrzanych. Kolory punktów kodują te same próbki co na Rys. 6.2. Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

Na tym etapie analizy widm EPR skupimy się na wpływie temperatury wzrostu oraz procesu wygrzewania na kształt linii sygnału. W tym celu przedstawiliśmy na Rys. 6.3 dwie podstawowe wielkości charakteryzujące sygnał, tj. jego intensywność oraz szerokość P-P. Na wspomnianym rysunku brakuje punktów dla próbek bezpośrednio po wzroście S_{700} oraz S_{760} , ponieważ nie zarejestrowaliśmy dla nich sygnału EPR (Rys. 6.2a), b)). Jednak po wygrzaniu sygnał EPR był już obserwowany we wszystkich próbkach. Jak można zauważyć na Rys. 6.3a), po pojawieniu się sygnału dla wyższych temperatur wzrostu, jego intensywność rośnie aż do osiągnięcia maksimum dla temperatury około 900 °C, po czym zaczyna maleć. Odwrotną tendencję obserwujemy w przypadku szerokości P-P (Rys. 6.3b). Wygrzewanie próbek po wzroście prowadzi do otrzymania bardziej wyraźnej zależności. Co ciekawe, wzrost intensywności sygnału EPR koreluje się ze zmniejszeniem szerokości P-P dla warstw BN otrzymanych w temperaturach 820 °C oraz 860 °C. Najsilniejszy efekt obserwujemy dla próbki S_{860} , dla której po wygrzewaniu intensywność sygnału EPR wzrasta nawet 3,5-krotnie, natomiast szerokość P-P zmniejsza się około 2,8-krotnie. Z kolei dla próbki S_{900} proces wygrzewania prowadzi do zmniejszenia szerokości P-P, podczas gdy sama intensywność sygnału EPR pozostaje praktycznie niezmienną. Odmienną sytuację obserwujemy dla próbek S_{1000} oraz S_{1200} , dla których wygrzewanie powoduje spadek intensywności sygnału EPR oraz jednocześnie zwiększenie jego szerokości P-P. Powtórzenie pomiarów po kilku miesiącach wykazało, że efekt wywołany wygrzewaniem jest stały w czasie. Co więcej, ekspozycja próbek na warunki atmosferyczne nie prowadzi do istotnych zmian sygnału EPR, również w przypadku próbek niewygrzewanych. Stabilność ta wskazuje, że obserwowane zjawiska nie są związane z obecnością zaadsorbowanych gazów lub cząsteczek wody w strukturze BN.

Przedstawione wyniki pokazują wyraźną ujemną korelację pomiędzy intensywnością sygnału EPR a szerokością P-P. Można to interpretować w kategoriach wpływu nieuporządkowania strukturalnego na centrum aktywne EPR oraz jego oddziaływanie z siecią krystaliczną BN, której stopień uporządkowania zależy od temperatury wzrostu. Największa efektywność tworzenia centrów aktywnych EPR występuje w zakresie

temperatur 860-900 °C, co potwierdza najwyższa intensywność sygnału EPR obserwowana dla próbki S_{900} . Dodatkowe wygrzewanie w atmosferze azotu może znacząco zwiększyć intensywność sygnału EPR. Jednak efekt ten występuje jedynie w stosunkowo wąskim zakresie temperatur wzrostu. Spośród wszystkich badanych próbek najwyższą intensywność sygnału EPR uzyskaliśmy dla wygrzewanej próbki S_{860}^A . Interesujące jest również to, że dla próbek otrzymanych w temperaturach wyższych niż 900 °C wygrzewanie prowadzi do dezaktywacji centrów aktywnych spinowo znajdujących się w warstwach BN.



Rys. 6.4 Zależność intensywności sygnału EPR od pierwiastka mocy mikrofal dla próbek a) S_{860} i S_{1200} po wzroście oraz b) wygrzanych w 1200 °C S_{700}^A , S_{860}^A i S_{1200}^A . Ciągłe linie przedstawiają regresję liniową dla wyrysowanych zależności w zakresie niskich mocy, dla których zależność jest liniowa. Trend liniowy dla próbki S_{860}^A jest widoczny aż do maksymalnych wartości użytej mocy. Zależności są zbliżone dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbek S_{860} , S_{860}^A . Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

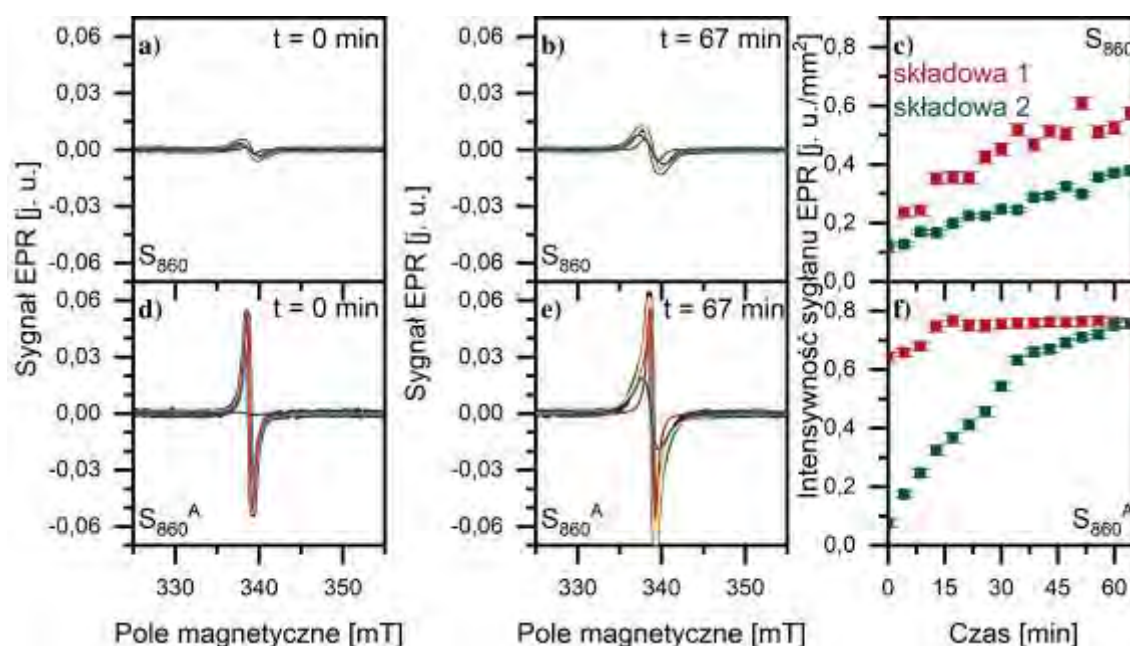
Wszystkie opisane wcześniej pomiary przeprowadziliśmy w liniowym zakresie zależności pomiędzy intensywnością sygnału EPR a kwadratem mocy mikrofalowej. Dodatkowo sprawdziliśmy, czy próg nasycenia sygnału zależy od temperatury wzrostu warstw BN oraz w jaki sposób zmienia się on po procesie wygrzewania. Wyniki pomiarów przedstawiamy na Rys. 6.4. Dla próbek bezpośrednio po wzroście, w szczególności S_{860} oraz S_{1200} , nasycenie sygnału pojawiało się przy mocach mikrofalowych przekraczających 0,47 mW (Rys. 6.4a)). Podobną wartość obserwowaliśmy także dla pozostałych próbek po wzroście, z wyjątkiem S_{700} i S_{760} , dla których wcale nie zaobserwowaliśmy sygnału EPR. Wysycanie sygnału dla podobnych wartości mocy mikrofal sugeruje, że próbki centra we wszystkich próbkach

charakteryzują się zbliżonym czasem relaksacji spin-sieć. Po wygrzewaniu próbek próg nasycenia i tym samym czas relaksacji spin-sieć dla S_{1200}^A (Rys. 6.4b)) oraz S_{1000}^A pozostawał praktycznie niezmienny i wynosił nadal około 0,47 mW. Zbliżone wartości uzyskaliśmy również dla próbek S_{700}^A oraz S_{760}^A . Odm inną sytuację obserwowaliśmy natomiast dla próbek, w których po wygrzewaniu nastąpiło wyraźne wzmocnienie sygnału EPR, czyli dla S_{860}^A , S_{820}^A czy S_{900}^A . W tych przypadkach próg nasycenia wzrastał znacząco nawet do wartości przekraczających 10 mW. Wynik ten wskazuje, że proces wygrzewania istotnie wpływa na czas relaksacji spin-sieć, skracając go. Sugeruje to reorganizację lokalnego otoczenia centrum aktywnego EPR w trakcie wygrzewania.

W celu dalszego zbadania natury sygnału EPR przeprowadziliśmy również eksperymenty z oświetlaniem próbek światłem białym pochodzącym z lampy ksenonowej. Do badań wybraliśmy dwie próbki: S_{860} oraz S_{860}^A , dla których wygrzewanie powodowało największą modyfikację sygnału EPR. Moc światła lampy wynosiła 75 W. Jednak aby zapobiec degradacji wnęki rezonansowej EPR oraz niepożądanemu nagrzewaniu próbek, ognisko lampy ustawiliśmy kilka milimetrów przed okienkiem optycznym wnęki. Ponieważ średnica okienka była kilkukrotnie mniejsza od średnicy wiązki lampy, rzeczywista moc docierająca do próbki była istotnie mniejsza. Szacujemy ją na kilka miliwatów, co przekłada się na gęstość mocy rzędu 20 mW/cm². Dla zapewnienia powtarzalności eksperymentu pozycja lampy pozostawała niezmienna podczas całej serii pomiarów. W trakcie naświetlania rejestrowaliśmy widma EPR w odstępach czterominutowych. Wyniki omówionych pomiarów przedstawiamy na Rys. 6.5.

Początkowa intensywność sygnału EPR dla próbki S_{860} była stosunkowo niewielka, co obrazuje Rys. 6.5a). Po ponad godzinie oświetlania lampą ksenonową amplituda sygnału wzrosła około 2,4-krotnie, przy jednoczesnym niewielkim poszerzeniu linii (Rys. 6.5b)). Odmienne zachowanie zaobserwowaliśmy dla wygrzewanej próbki S_{860}^A . Na początku pomiarów (Rys. 6.5d)) sygnał EPR był dla tej próbki znacznie silniejszy niż w

próbce niewygrzewanej. Z kolei naświetlanie spowodowało jedynie niewielkie zmiany



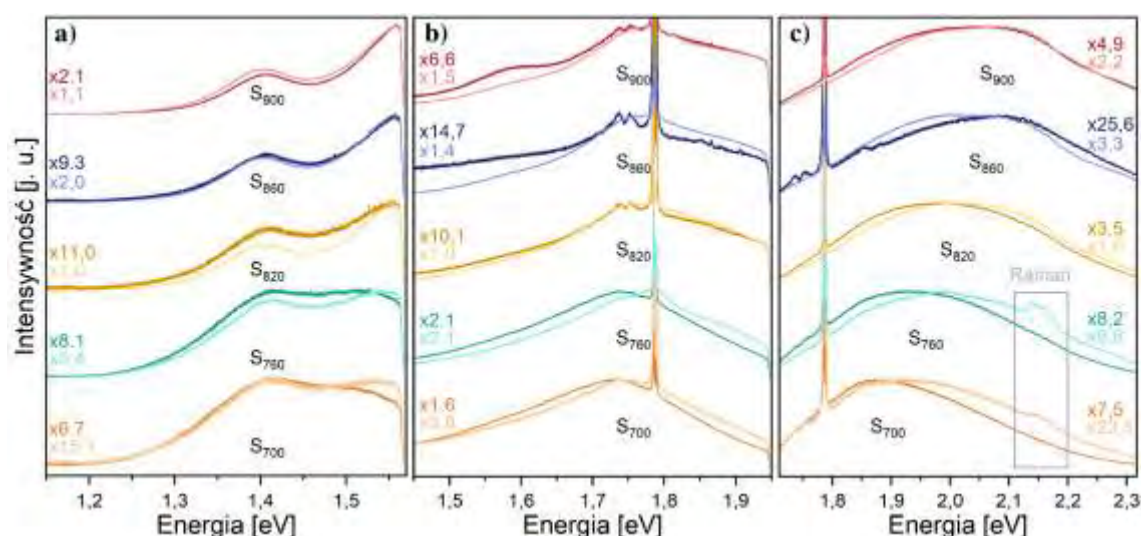
Rys. 6.5 Wpływ oświetlania lampą ksenonową na widmo EPR dla próbek a), b), c) S₈₆₀ i d), e), f) S₈₆₀^A. a), d) Sygnał EPR przed naświetlaniem. b), e) Sygnał EPR po 67 min (4000 s) naświetlania. Granatowa krzywa przedstawia dane eksperymentalne, czerwona i zielona dopasowane składowe widma, a żółta krzywa jest sumą obu składowych. c), f) zmiana natężenia poszczególnych składowych widma w czasie trwania eksperymentu. Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

amplitudy i kształtu sygnału (Rys. 6.5e)). Analiza tych wyników wskazała, że sygnał EPR w rzeczywistości złożony jest z dwóch niezależnych składowych. Najlepsze dopasowanie uzyskaliśmy, przyjmując sumę pochodnej funkcji Lorentza (składowa 1) oraz pochodnej funkcji Gaussa (składowa 2), przy czym obie składowe charakteryzowały się tym samym współczynnikiem $g = 2,0030$. Ewolucję intensywności obu składowych jako funkcję czasu oświetlania przedstawiamy na Rys. 6.5c), f). W przypadku próbki S₈₆₀ intensywności obu składowych rosły w trakcie eksperymentu. Było to odpowiednio około pięciokrotnie dla składowej 1 oraz trzykrotnie dla składowej 2 (Rys. 6.5c)). Jednocześnie stosunek ich intensywności zmieniał się z 0,92 do 1,52, a szerokości P-P obu składowych zwiększyły się około 20%. Oznacza to, że obie składowe reagują na oświetlenie w podobny sposób. Zarówno ich intensywność, jak i szerokość linii stopniowo rosną. Analiza ewolucji sygnału dla próbki S₈₆₀^A prowadzi do innych wniosków. Przed rozpoczęciem oświetlania sygnał jest zdominowany przez składową 1 i może być z dobrym przybliżeniem opisany pojedynczą funkcją Lorentza (Rys. 6.5d)). Natomiast na

koniec eksperymentu po ponad godzinie oświetlania intensywność składowej 1 wzrasta jedynie nieznacznie (około 20%), natomiast intensywność składowej 2 rośnie o prawie rząd wielkości (Rys. 6.5f)). W wyniku tego intensywności obu składowych stają się porównywalne.

Otrzymane wyniki pokazują więc, że obie próbki różnią się istotnie reakcją na oświetlenie. W próbce S_{860} oświetlenie prowadzi do wzrostu intensywności zarówno składowej Lorentza (składowa 1), jak i Gaussa (składowa 2), co skutkuje umiarkowanym zniekształceniem całkowitego sygnału EPR. W próbce wygrzewanej S_{860}^A oświetlenie wpływa z kolei głównie na składową 2 (gaussowską). Z kolei największą zmianę intensywności składowej 1 obserwujemy przy porównaniu sygnałów przed i po wygrzewaniu. Wskazuje to, że obie składowe sygnału EPR mają odmienną naturę fizyczną, co przekłada się na ich różną wrażliwość zarówno na wygrzewanie, jak i na oświetlenie. Składową 1 można zatem wiązać przede wszystkim ze zmianami lokalnego otoczenia centrum aktywnego EPR, a więc z modyfikacjami strukturalnymi materiału. Składowa 2 wydaje się natomiast związana głównie ze zmianami stanu elektronowego defektu. Ponadto obie składowe różnią się szerokością linii, co pozwala przypuszczać, że odpowiadają elektronom zlokalizowanym odpowiednio na wiązańach typu σ (składowa 1) oraz w aromatycznych pierścieniach węglowych (składowa 2) [531].

Na Rys. 6.6 przedstawiamy widma fotoluminescencji zarejestrowane dla badanych próbek przy pobudzaniu różnymi długościami światła lasera. We wszystkich próbkach obserwujemy szerokie pasma emisji związane z defektami strukturalnymi. Wąskie linie pojawiające się w okolicach energii 1,8 eV pochodzą natomiast od przejść jonów Cr^{3+} w podłożu Al_2O_3 [532,533]. Aby ułatwić porównanie kształtu widm, intensywności poszczególnych krzywych zostały przemnożone przez różne współczynniki tak, aby ich maksima były zbliżone. Całkowita intensywność emisji różni się pomiędzy próbkami, co wynika zarówno z odmiennej koncentracji defektów, jak i z różnic w grubości warstw BN. Z tego względu w dalszej części analizy skoncentrujemy się przede wszystkim na ogólnych tendencjach oraz na kształcie szerokich pasm.



Rys. 6.6 Widma fotoluminescencji dla próbek po wzroście (ciemniejsze linie) i wygrzewanych (jaśniejsze linie) dla pobudzenia laserem o długości fali a) 785 nm (1,58 eV), b) 633 nm (1,96 eV) c) 532 nm (2,33 eV). W celu poprawienia czytelności, widma zostały przesunięte o stałą wartość oraz przemnożone przez czynnik zapisany przy krzywej. Struktura pików zaznaczonych czarną ramką jest związana z ramanowskim modelem G charakterystycznym dla klastrow węglowych o hybrydyzacji sp^2 . Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

Wraz ze zwiększeniem temperatury wzrostu obserwujemy systematyczne przesunięcie maksimum emisji w kierunku wyższych energii (ang. blueshift). Zależność ta jest najbardziej wyraźna dla pobudzenia laserem o długości fali 532 nm (Rys. 6.6c)), jednak pojawia się również dla pozostałych widm pobudzanych laserami o długości fali 633 nm (Rys. 6.6b)) oraz 785 nm (Rys. 6.6a)). Co istotne, podobne przesunięcie maksimum fotoluminescencji w stronę wyższych energii obserwujemy również po dodatkowym wygrzaniu próbek. Jedyny wyjątek stanowi próbka S_{860} pobudzana laserem o długości fali 532 nm. Szerokie pasmo obserwowane na Rys. 6.6c) było już wcześniej opisywane w literaturze związanej z epitaksjalnych sp^2 -BN jako defekt kompleksów węglowych [520]. Emisję tę można utożsamiać z parą dwóch składowych z maksimami około 1,9 eV oraz 2,24 eV, które przypisuje się odpowiednio przejściom donor-akceptor w kompleksach defektowych C_B/V_B-H oraz C_B/V_B [520]. Wcześniejsze prace wskazują również, że struktura takich kompleksów może ulegać reorganizacji podczas wygrzewania, szczególnie w sytuacji, gdy atom wodoru odłącza się od luki borowej. Z kolei pik obserwowany dla pobudzenia laserem o długości fali 785 nm (Rys. 6.6a)) z maksimum około 1,55 eV jest przypisywany innemu kompleksowi C_N/V_B-H [192,400].

Dodatkowym argumentem przemawiającym za reorganizacją kompleksów defektowych podczas wygrzewania jest obserwowana zmiana całkowitej intensywności fotoluminescencji. W zależności od temperatury wzrostu warstw obserwujemy jej wyraźne zwiększenie (dla próbek S_{820} , S_{860} oraz S_{900}), osłabienie lub brak istotnych zmian (dla próbek S_{700} i S_{760}). Podział próbek na te trzy grupy zachowuje się konsekwentnie dla wszystkich zastosowanych długości fali wzbudzenia. Wyjątek stanowi jedynie próbka S_{760}^A , dla której obserwujemy wzmocnienie sygnału przy pobudzaniu laserem o długości fali 633 nm (Rys. 6.6b)).

W przypadku próbek S_{700}^A oraz S_{760}^A obserwujemy dodatkowo pojawienie się struktury pików w pobliżu energii 2,15 eV dla pobudzania laserem o długości fali 532 nm (Rys. 6.6c)). Energia ta odpowiada pasmu ramanowskiemu G, charakterystycznemu dla struktur węglowych o wiązaniach sp^2 , takich jak grafit czy grafen. Wskazuje to na możliwość tworzenia się podczas procesu wygrzewania klastrów węglowych o połączonych wiązaniach o hybrydyzacji sp^2 .

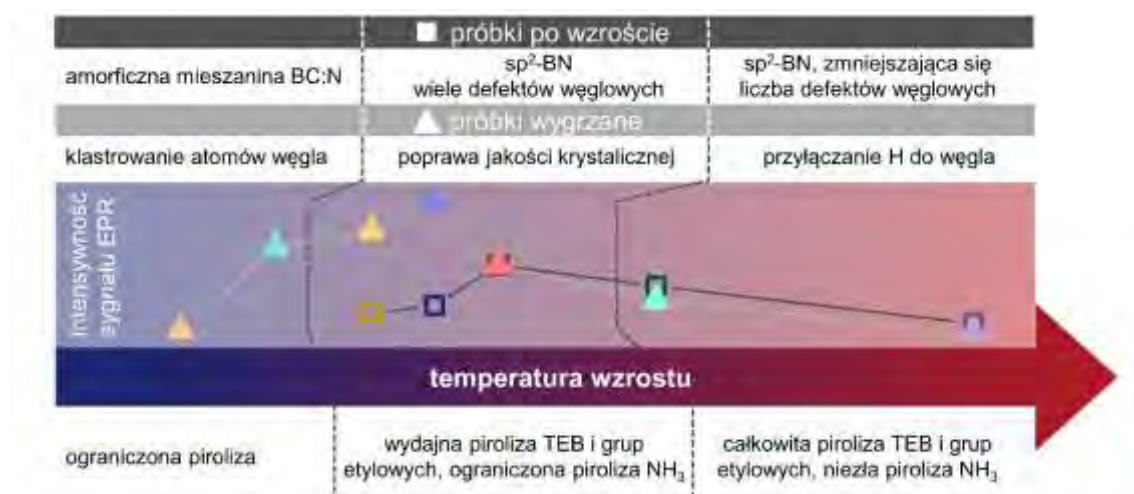
Obserwowana zależność sygnału EPR od temperatury wzrostu oraz wyraźny wpływ procesu wygrzewania rodzą pytanie o jego rzeczywiste pochodzenie. Ponieważ idealny strukturalnie azotek boru nie powinien wykazywać właściwości spinowych, obecność sygnału EPR wskazuje, że w określonym, stosunkowo wąskim zakresie temperatur musi dochodzić do powstawania specyficznych defektów strukturalnych. Wyniki pomiarów fotoluminescencji dostarczają w tym kontekście istotnych wskazówek. Obserwowane szerokie pasma emisji o maksimach w pobliżu 1,9 eV oraz 2,24 eV, w połączeniu z zastosowanymi warunkami wzrostu, sugerują udział zanieczyszczeń węglowych w strukturze warstw BN [520]. Najbardziej prawdopodobną interpretacją jest przypisanie tych pasm przejściom donor-akceptor w kompleksach defektowych typu C_B/V_B-H oraz C_B/V_B [520]. Nie można jednak wykluczyć obecności również innych kompleksów węglowych (np. C_N/V_B-H), na co wskazuje wzrost intensywności sygnału fotoluminescencji w okolicy 1,55 eV obserwowany po wygrzewaniu [534].

Równocześnie należy uwzględnić możliwość, że pewien wkład do całkowitego widma fotoluminescencji poniżej 1,55 eV wnosi również pojedyncza luka borowa.

Niezależnie od dokładnego udziału poszczególnych defektów, wyniki pomiarów fotoluminescencji w analizowanych zakresach spektralnych wskazują jednoznacznie, że w strukturze krystalicznej BN obecne są zarówno atomy węgla jak i wodoru. Prowadzi to do wniosku, że dominującą rolę mogą odgrywać kompleksy defektowe typu donor-akceptor obejmujące atomy węgla podstawiające bor lub azot w sieci krystalicznej. Najbardziej prawdopodobnym źródłem tych zanieczyszczeń jest zastosowany w procesie wzrostu prekursor boru, czyli trietylobor (TEB). W związku z tym nie można pominąć roli procesów pirolizy prekursorów zachodzących w trakcie wzrostu. Piroliza TEB rozpoczyna się w temperaturze około 550 °C, natomiast w pobliżu 700 °C następuje uwalnianie atomów boru z grup etylowych, które zaczynają w tym zakresie temperatur ulegać rozpadowi [535]. W temperaturze około 800 °C grupy etylowe powinny być już w pełni rozłożone [536]. Znacznie wyższych temperatur wymaga natomiast piroliza amoniaku, która rozpoczyna się w przy około 930 °C i staje się szczególnie efektywna dopiero powyżej 1400 °C [537]. Należy podkreślić, że podane zakresy temperatur nie są żadnego rodzaju sztywnymi granicami w przypadku wzrostu BN metodą MOCVD. Oprócz samej pirolizy istotną rolę odgrywają bowiem także inne zjawiska, takie jak reakcje chemiczne zachodzące w fazie gazowej czy efekty katalityczne na granicy faz. Mimo to analiza temperatur rozkładu prekursorów pozwala wskazać ogólne tendencje. Uwzględniając temperatury pirolizy zastosowanych prekursorów, możemy wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy temperatur wzrostu, w których obserwujemy istotne zmiany właściwości spinowych badanych próbek.

Na Rys. 6.7 przedstawiamy proponowany mechanizm zmian sygnału EPR. Zamieszczone wartości intensywności sygnału EPR zaczerpnęliśmy z Rys. 6.3a), natomiast granice poszczególnych zakresów temperatur określiliśmy na podstawie efektywności procesów pirolizy zastosowanych prekursorów. Zgodnie z danymi

literaturowymi sygnał EPR o czynniku żyromagnetycznym $g = 2,0030$ może pochodzić



Rys. 6.7 Graficzne podsumowanie dyskusji obrazujące korelację między intensywnością sygnału EPR, jakością otrzymanego materiału oraz pirolizą prekursorów. Puste kwadraty odpowiadają wartościom intensywności dla próbek po wzroście, a wypełnione trójkąty dla próbek wygrzanych w temperaturze 1200 °C. Rysunek został przygotowany na podstawie [514].

od zdelokalizowanych elektronów związanych z atomami węgla lub pierścieni aromatycznych [538,539]. Interpretacja ta pozostaje zgodna z przeprowadzonym przez nas eksperymentem oświetlania próbek światłem białym. Światło lampy ksenonowej umożliwia zmianę obsadzeń między poszczególnymi stanami energetycznymi defektów, dzięki czemu wykazaliśmy obecność dwóch składowych sygnału EPR. Szersza składowa sygnału może być przypisana elektronom zlokalizowanym na aromatycznych pierścieniach węglowych, natomiast węższa składowa prawdopodobnie związana jest z elektronami znajdującymi się na wiązaniach typu σ pomiędzy atomami węgla [531]. Jednocześnie stosunkowo duża w odniesieniu do raportowanych wartości dla tlenku grafenu szerokość obserwowanego sygnału EPR podważa obecność dużych i jednorodnych domen węglowych w strukturze BN [530]. Jednak istnienie defektów związanych z węglem jest w naszych próbkach bardzo prawdopodobne, ponieważ w procesie wzrostu MOCVD stosujemy trietylobor jako prekursor boru, który zawiera grupy etylowe charakteryzujące się wiązaniami sp^2 . W konsekwencji do rosnącego materiału mogą być wbudowywane atomy węgla z niewiążącym orbitalem p_z .

W niższych temperaturach wzrostu ($T < 800$ °C) rozkład prekursorów zachodzi jedynie w ograniczonym stopniu. Otrzymany materiał ma wówczas charakter amorficznej

mieszaniny BC:N, co obserwujemy dla próbek S_{700} oraz S_{760} . Wskazują na to również wyniki pomiarów FTIR (Rys. 6.1), w których pojawia się pik w pobliżu 1325 cm^{-1} , interpretowane jako sygnał pochodzący od amorficznego BN lub od znacznego udziału wiązań C-B. Podczas wygrzewania dochodzi do klastrowania atomów węgla i tworzenia pierścieni aromatycznych, co prowadzi do pojawienia się szerokiego sygnału EPR. W wyższych temperaturach wzrostu ($800\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$) zarówno TEB, jak i grupy etylowe ulegają już całkowitemu rozkładowi, podczas gdy amoniak dopiero zaczyna się rozpadać. W tych warunkach zaczyna powstawać warstwowy azotek boru, czego dowodem jest pojawienie się w widmach FTIR pasma w pobliżu 1360 cm^{-1} . Jednocześnie materiał nadal zawiera znaczną ilość węgla. Niesparowane elektrony związane z defektami węglowymi obecnymi w warstwie prowadzą do pojawienia się szerokiego sygnału EPR. Proces wygrzewania prowadzi do rekrytalizacji, co poprawia strukturę krystaliczną materiału. Potwierdza to przesunięcie maksimum pasma FTIR do wartości około 1370 cm^{-1} , co odpowiada wartości literaturowej charakterystycznej dla warstwowego BN [349,350,353]. Zmianie tej towarzyszy wzrost intensywności sygnału EPR oraz zmniejszenie jego szerokości P-P, co pokazaliśmy na Rys. 6.3. Jednocześnie szerokie pasmo FTIR w zakresie $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ulega osłabieniu przy jednoczesnym pojawieniu się dodatkowych pasm w zakresie $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ oraz w pobliżu 800 cm^{-1} . Wskazuje to, że atomy wodoru odłączają się od azotu, a następnie wiążą się z domieszkami węgla. Interpretacja ta wynika z faktu, że energia dysocjacji wiązania H-C jest większa niż w przypadku wiązania H-N [540]. Wynik ten pozostaje również w zgodzie z wynikami fotoluminescencji, dla których widzimy przesunięcie maksimum emisji w kierunku wyższych energii. Obserwacja ta sugeruje redystrybucję wodoru pomiędzy różnymi kompleksami defektowymi, w szczególności w obrębie defektu $V_B\text{--}H$, który w rzeczywistości odpowiada wiązaniu N-H. Przyłączenie atomów wodoru do węgla prowadzi z kolei do zmniejszenia liczby zdelokalizowanych elektronów związanych z atomami węgla, co w konsekwencji osłabia sygnał EPR. Dalsze zwiększanie temperatury wzrostu umożliwia bardziej efektywną pirolizę amoniaku. W rezultacie poprawia się jakość strukturalna warstw BN, co potwierdza położenie

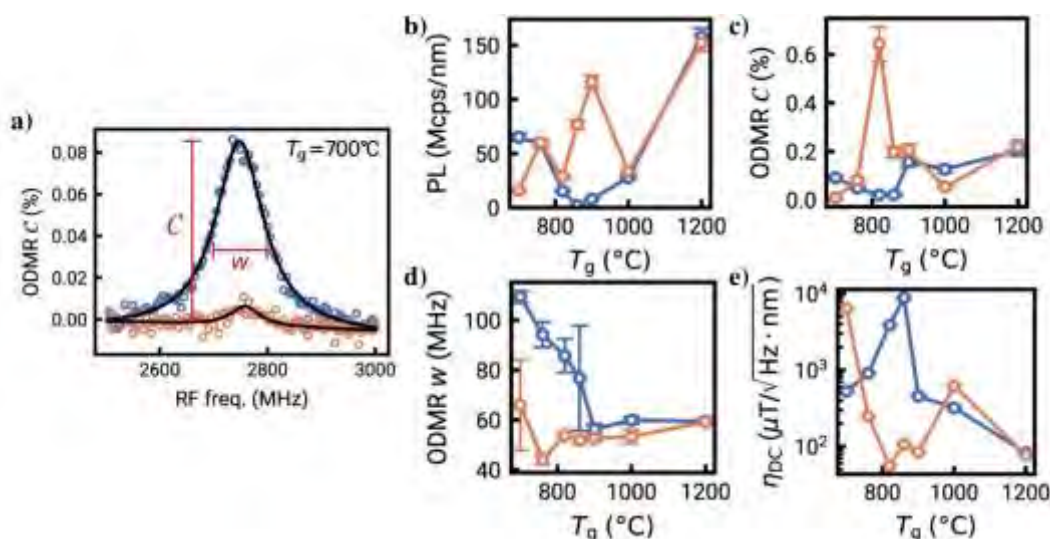
pasma E_{1u} w widmach FTIR (Rys. 6.1). Jednocześnie do materiału wbudowuje się mniejsza ilość węgla, co prowadzi do spadku intensywności sygnału EPR w porównaniu z próbkami otrzymanymi w niższych temperaturach wzrostu. Dodatkowe wygrzewanie powoduje dalsze osłabienie sygnału EPR, co można wyjaśnić tym samym mechanizmem redystrybucji wodoru, tj. z wiązań z azotem do wiązań z węglem, czego oznaką są pasma FTIR w zakresach $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ oraz około 800 cm^{-1} .

Do tej pory wykorzystywaliśmy w naszych badaniach EPR jako technikę do charakteryzacji defektów spinowych. Należy jednak zwrócić uwagę na ograniczoną czułość tej techniki i konieczną obecność istotnej liczby defektów spinowych. Dużo czulszą techniką jest optycznie wykrywany rezonans magnetyczny (ODMR), która rejestruje zmiany intensywności fotoluminescencji w obecności promieniowania z zakresu mikrofal. Jednak w przeciwieństwie do EPR technika ta rejestruje sygnał jedynie od defektów spinowych aktywnych optycznie. Z drugiej strony ze względu na swoją większą czułość ma większy potencjał w zastosowaniach do precyzyjnych pomiarów magnetometrycznych na bazie defektów spinowych. W związku z tym wykonaliśmy pomiary ODMR na analizowanych w ramach tego rozdziału próbkach.

Na Rys. 6.8a) przedstawiamy przykładowy wynik ODMR dla próbek S_{700} i S_{700}^A . Co istotne, wykorzystując ODMR możliwe jest rejestrowanie sygnału od defektów spinowych również dla próbek S_{700} oraz S_{760} , co było niemożliwe w przypadku EPR. Zaprezentowane widma wskazują na spadek sygnału po wygrzaniu próbki. Wynik ten antykoreluje się z wynikiem EPR. Wynika to z faktu, że w obu tych technikach możemy w rzeczywistości rejestrować populacje różnych defektów o spinie $S = 1/2$.

Pomiary intensywności fotoluminescencji wykonane w ramach tej części badań dla całej serii próbek przedstawiamy na Rys. 6.8b). Pokazują one zależność o charakterze wklęsłym w funkcji temperatury wzrostu. Co istotne, w środkowym zakresie temperatur intensywność sygnału ulega istotnemu zwiększeniu po procesie wygrzewania. Wysoka intensywność PL obserwowana dla najwyższej temperatury wzrostu może być związana

ze wzrostem liczby defektów niezwiązanych z węglem. Kontrast sygnału ODMR



Rys. 6.8 Charakteryzacja przy użyciu optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego (ODMR) próbek hodowanych w temperaturach 700-1200 °C z defektami spinowymi. a) przykładowe widmo ODMR dla próbki S_{700} po wzroście oraz wygrzewanej S_{700}^A wraz z zaznaczonymi charakterystycznymi parametrami widma: kontrastem (C) i szerokością (W). b) Intensywność fotoluminescencji, c) kontrast (C) ODMR, d) szerokość (W) piksu ODMR, e) czułość detekcji stałego pola magnetycznego η_{DC} jako funkcja temperatury wzrostu T_g . Na wszystkich panelach niebieskie punkty odpowiadają próbkom po wzroście oraz brzoskwinie próbkom wygrzanym. Obrazki pochodzą z [541].

przedstawiony na Rys. 6.8c) pozostaje stosunkowo jednorodny w całej serii próbek, z umiarkowanym maksimum w centralnym zakresie temperatur wzrostu. Należy jednak zauważyć, że próbka hodowana w temperaturze 820 °C jest około sześciokrotnie grubsza niż pozostałe próbki w serii. Różnica ta może częściowo tłumaczyć obserwowaną odchyłkę, mimo zastosowanej normalizacji względem grubości. Efekt ten mógłby być spowodowany na przykład poprzez tłumienie sygnału fotoluminescencji pochodzącego z podłoża szafirowego lub przez zależność efektywności zbierania sygnału PL od grubości warstwy [542,543]. Uzyskane wyniki wskazują, że wraz ze zwiększeniem temperatury wzrostu maleje liczba tworzonych defektów (z wyjątkiem próbki hodowanej w 1200 °C, będącej wyjątkiem od tego trendu), natomiast proces wygrzewania może sprzyjać powstawaniu defektów aktywnych optycznie w środkowym zakresie temperatur wzrostu. Zwiększanie temperatury wzrostu prowadzi również do zmniejszenia szerokości linii ODMR dla próbek niewygrzewanych (Rys. 6.8d)), aż do osiągnięcia minimum przy temperaturze 900 °C. Interpretujemy to jako efekt poprawy jakości krystalicznej materiału, która redukuje quasi-statyczny szum magnetyczny. Wniosek ten potwierdzają

także próbki po wygrzewaniu, dla których obserwujemy konsekwentnie mniejsze szerokości linii.

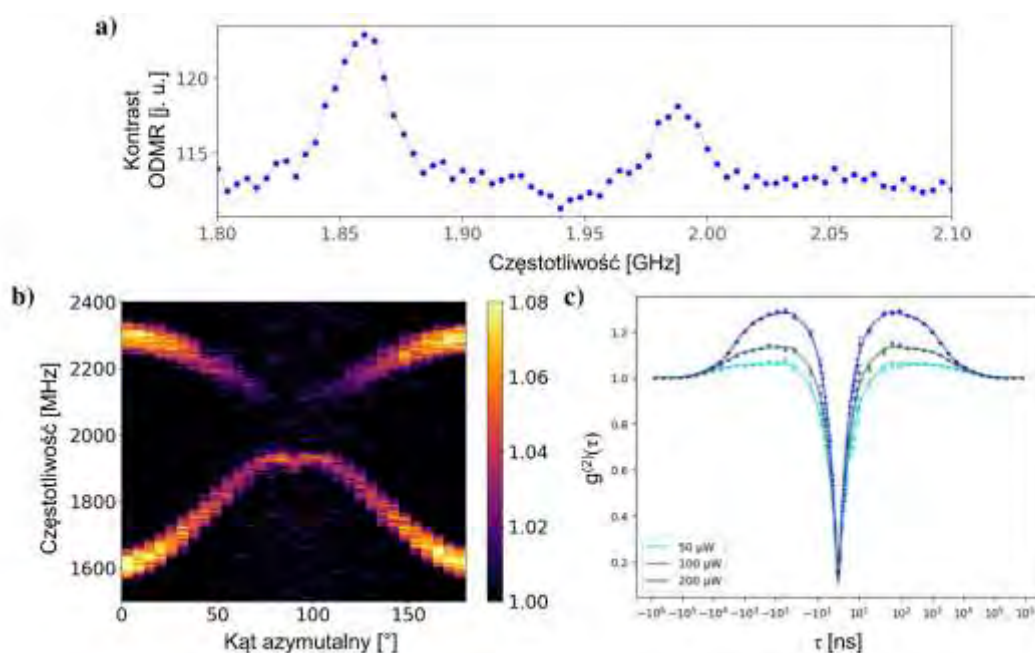
Ponieważ optycznie aktywne defekty mają charakter spinowy $S = \frac{1}{2}$, pozostają one w rezonansie z otaczającym je rezerwuarem spinów o tej samej wartości. Może to ograniczać kontrast ODMR w próbkach hodowanych w niższych temperaturach, dla których gorsza jakość krystaliczna wiąże się z większą liczbą elektronów w rezerwarze. To z kolei prowadzi do konkurencji procesów relaksacji krzyżowej z optyczną polaryzacją spinów (Rys. 6.8c)).

Aby bezpośrednio porównać przydatność badanych próbek do zastosowań w zakresie detektorów pola magnetycznego, zbadaliśmy ich czułość na stałe pole magnetyczne (Rys. 6.8e)). Wyniki te wskazują wyraźny zakres optymalnych parametrów materiału dla temperatur wzrostu mieszczących się w przedziale 800-900 °C. Najmniejsza otrzymana wartość wynosi $40 \mu\text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Do tej pory skupialiśmy się na defektach o spinie $S = \frac{1}{2}$. Jednak inną interesującą klasą defektów spinowych w azotku boru są te o spinie $S = 1$. Jak wspomnieliśmy we wstępie, jednym z najczęściej badanych defektów o $S = 1$ jest ujemnie naładowana luka borowa. Innym, być może jeszcze ciekawszym defektem jest niedawno odkryty defekt węglowy, który również charakteryzuje się spinem $S = 1$, ale jednocześnie pozwala na detekcję pola magnetycznego we wszystkich trzech kierunkach [213]. Okazuje się, że dobierając w odpowiedni sposób parametry wzrostu azotku boru, możliwe jest otrzymanie również tego rodzaju defektów. Co równie ważne, mowa tu już o warunkach wzrostu MOVPE, co odnosi się do dobrze zorientowanych względem podłoża warstw o dużo mniejszej grubości.

Na Rys. 6.9 przedstawiamy wyniki charakteryzacji otrzymanego przez nas defektu o spinie $S = 1$. Na Rys. 6.9a) możemy zobaczyć przykładowe widmo ODMR. Charakteryzuje się ono dwoma pikami, które są stowarzyszone z przejściami między poszczególnymi spinowymi stanami energetycznymi [212]. Energie tych przejść zależne są od wartości rzutu wektora zewnętrznego pola magnetycznego na oś wyznaczoną przez

symetrię defektu, co przedstawia Rys. 6.9b). W kontekście potencjalnych zastosowań warto również podkreślić, że analizowany defekt emituje światło w formie pojedynczych fotonów. Wskazuje na to funkcja korelacji drugiego rzędu przedstawiona na Rys. 6.9c). Charakterystyczny spadek wartości dla $t = 0$ ns osiąga wartość 0,1, co wskazuje na bardzo dużą czystość kwantową emisji.



Rys. 6.9 Charakteryzacja defektu węglowego o spinie $S = 1$. a) Przykładowe widmo ODMR. b) Zależność intensywności widma ODMR od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. c) Funkcja korelacji drugiego rzędu dla badanego defektu otrzymana dla trzech różnych mocy lasera pobudzającego.

Przedstawione przez nas wyniki już teraz wskazują na duży potencjał aplikacyjny zarówno w przypadku grubszych warstw o gorszym porządku krystalograficznym jak również tych cieńszych, hodowanych epitaksjalnie. W przypadku tych drugich warto zwrócić szczególną uwagę na możliwość hodowania zarówno hBN jak i rBN przy jednoczesnej optymalizacji parametrów wzrostu pod kątem powstawania defektów o spinie $S = 1$. Oprócz sugerowanego we wstępie wydłużenia koherencji spinowej dla rBN warto pamiętać o możliwości kontrolowanego wprowadzania naprężeń [215]. W przypadku centrum NV w diamencie naprężenia doprowadziły do poprawy możliwości detekcyjnych [216]. Podobnej zależności można się spodziewać również w azotku boru. Tu z kolei kontrolowane zmiany naprężenia mogłoby być możliwe na skutek przykładanego napięcia do struktury piezoelektrycznego rBN.

Podsumowanie

W ramach tej części pracy zbadaliśmy wpływ temperatury wzrostu na właściwości spinowe azotku boru. W tym celu przygotowaliśmy przy użyciu MOCVD serię próbek hodowanych w zakresie temperatur od 700 °C do 1200 °C. Po zakończeniu procesu wzrostu próbki poddaliśmy dodatkowo wygrzewaniu w temperaturze 1200 °C w atmosferze azotu. Wykazaliśmy, że stosując metodę MOCVD możliwe jest otrzymanie wielkopowierzchniowych warstw BN o niezerowym spinie bez konieczności stosowania dodatkowych procedur modyfikacji materiału, takich jak napromieniowanie jonowe lub neutronowe.

Przeprowadzone badania EPR wykazały, że właściwości spinowe otrzymanych warstw silnie zależą od temperatury wzrostu. Na podstawie wyników otrzymanych na drodze pomiarów fotoluminescencji oraz spektroskopii FTIR zaproponowaliśmy mechanizm odpowiedzialny za obserwowane zjawiska. Nasza interpretacja wskazuje, że za właściwości spinowe materiału odpowiadają niesparowane elektrony pochodzące z klastrów węglowych obecnych w warstwach BN. Poprzez zmianę temperatury wzrostu możliwe jest sterowanie zarówno liczbą takich defektów, jak i ich charakterem chemicznym.

W niskich temperaturach wzrostu nieefektywna piroliza prekursorów prowadzi do powstawania materiału o niskiej jakości krystalicznej. Skutkuje to znacznym skróceniem czasu relaksacji spinów oraz brakiem wykrywalnego sygnału EPR. Z kolei w wysokich temperaturach wzrostu poprawia się uporządkowanie krystaliczne warstw BN, co prowadzi do zmniejszenia liczby defektów węglowych aktywnych spinowo. Dodatkowo pozostałe centra spinowe mogą być dezaktywowane przez wodór, który tworzy wiązania z atomami węgla, eliminując zdelokalizowane elektrony odpowiedzialne za powstawanie sygnału EPR. W konsekwencji najsilniejszy sygnał związany z właściwościami spinowymi dla próbek bezpośrednio po wzroście uzyskaliśmy w stosunkowo wąskim zakresie temperatur wzrostu, tj. około 860 °C. Intensywność tego sygnału może być dodatkowo zwiększona poprzez wygrzewanie w temperaturze 1200 °C.

W dalszej części wykonaliśmy również pomiary wykrywanego optycznie rezonansu magnetycznego na tym samym zestawie próbek. Otrzymane w ten sposób wyniki są zgodne z wcześniejszą analizą widm EPR. Jednak dostrzegalne są drobne rozbieżności, co najprawdopodobniej wynika z tego, że obie te techniki rejestrują sygnał od nieco innego zbioru defektów. Na koniec pokazaliśmy, że wykorzystując MOVPE, jesteśmy w stanie kreować defekty o spinie $S = 1$, które mają istotny potencjał aplikacyjny.

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacjach: **J. Iwański***, J. Kierdaszuk, A. Ciesielski, J. Binder, A. Drabińska, A. Wyszomółek, Manipulating carbon related spin defects in boron nitride by changing the MOCVD growth temperature, *Diam. Rel. Mater.* **147** 111291 (2024), DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111291 oraz S. C. Scholten*, **J. Iwański**, K. Xing, J. Binder, A. K. Dąbrowska, H. H. Tan, T. S. Cheng, J. Bradford, C. J. Mellor, P. H. Beton, S. V. Novikov, J. Mischke, A. Henning, S. Krotkus, E. Yengel, S. Pasko, A. Wyszomółek, J.-P. Tetienne, Optically detected magnetic resonance of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films, *Mater. Quantum Technol.* **5** 045701 (2025), DOI: 10.1088/2633-4356/ae1edf.

Podziękowania

Stworzenie spójnej interpretacji dotyczącej powstawania defektów spinowych nie było łatwe. Dlatego chciałbym podziękować gronu osób, które wsparło mnie w tej części badań. W szczególności dziękuję Jakubowi Kierdaszukowi za pomiary EPR i związaną z nimi analizę danych, Anecie Drabińskiej za pomoc w interpretacji wyników EPR, Arkadiuszowi Ciesielskiemu za wyhodowanie części próbek wykorzystanych w badaniach oraz część pomiarów fotoluminescencji, Samowi Scholtenowi za pomiary ODMR, analizę danych i korelację z wynikami EPR, Jean-Philippowi Tetienne za pomoc w interpretacji wyników ODMR, Sivie Kesavan, Tobiemu Mitchellowi, Hannah Stern za pomiary ODMR i pomiary autokorelacji na próbce z defektem o spinie $S = 1$, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wyszomółkowi za dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w przedstawione badania dotyczył wyhodowania części próbek, pomiarów FTIR, części pomiarów fotoluminescencji, analizy i interpretacji otrzymanych danych i opracowania modelu tworzenia się defektów o spinie $S = \frac{1}{2}$ podczas wzrostu MOCVD.

7. Modyfikacja przerwy energetycznej azotku boru poprzez tworzenie stopów z glinem

Motywacją do realizowania tej części badań jest brak wydajnych źródeł światła w zakresie głębokiego ultrafioletu (DUV, 200-280 nm, 4,4-6,2 eV), które są bardzo pożądane ze względu na zastosowania do sterylizacji i dezynfekcji [221–225]. Jak omówiliśmy w rozdziale wprowadzającym 1.3, obecne urządzenia oparte są o struktury na bazie AlGaN, których cechą charakterystyczną jest problem w domieszkowaniu na typ p oraz niska wydajność emisji w obszarze DUV. Jednocześnie azotek boru potencjalnie może przewyższyć ograniczenia dużo bardziej rozwiniętych emiterów azotkowych. Stosunkowo sporą uwagę w kontekście zagadnienia urządzeń optoelektronicznych poświęca się problemowi przewodnictwa azotku boru. Również nasza grupa ma już pewne sukcesy w tym zakresie [544]. Jednak równie istotne w kontekście półprzewodnikowych źródeł światła okazuje się umiejętne sterowanie przerwą energetyczną materiału. Daje to szansę na tworzenie studni kwantowych i tym samym zwiększania wydajności emisji urządzenia na skutek przestrzennego lokalizowania rekombinujących nośników.

Jedną z popularnych strategii na strojenie przerwy energetycznej w półprzewodnikach jest tworzenie stopów co najmniej dwóch materiałów o różnej przerwie energetycznej. Wtedy wartość przerwy energetycznej związku mieszanego zawiera się w przedziale wyznaczonym między wartościami przerwy energetycznej każdego ze związków z osobna. W przypadku azotku boru pierwszymi kandydatami na związki, z którymi azotek boru mógłby stworzyć stop są AlN i GaN ze względu na to, że zarówno glin jak i gal leżą w tej samej grupie układu okresowego pierwiastków [545–549]. Obliczenia teoretyczne wskazują, że w warstwowych materiałach mieszanych typu $\text{hB}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ szerokość przerwy energetycznej powinna zmieniać się w szerokim zakresie wraz z zawartością x glinu od około 6 eV dla czystego hBN do wartości 3-4 eV dla czystego hAlN [257,258]. Co więcej, przewidywana zależność pomiędzy szerokością przerwy energetycznej a składem materiału zmienia się w bardzo dynamiczny sposób

[257]. Oznacza to, że nawet niewielkie zawartości glinu w stopie hBAlN mogą prowadzić do wyraźnego zmniejszenia przerwy energetycznej materiału.

Aby jednak pomysł ten zrealizować w praktyce, konieczne jest zachowanie warstwowej struktury krystalicznej o wiąźaniach sp^2 . Nie jest to warunek trywialny, ponieważ AlN w warunkach równowagowych preferencyjnie krystalizuje w strukturze wurcytu, odpowiadającej hybrydyzacji sp^3 [550,551]. W konsekwencji powstanie stopu o strukturze warstwowej zawierającej glin stanowi istotne wyzwanie technologiczne. Podobnego zachowania spodziewamy się również dla stopów z galem, ponieważ GaN również preferencyjnie krystalizuje w strukturze wurcytu, a powstanie struktury warstwowego hGaN wymaga bardzo specyficznych warunków [552,553]. Co więcej, atomy galu są istotnie większe od atomów boru, przez co zachowanie płaskiej struktury warstwowej materiału staje się jeszcze większym wyzwaniem. Z tego powodu w dalszej części tego rozdziału skupimy się głównie na stopach warstwowego BAlN.

W momencie pisania niniejszej pracy istnieją jedynie nieliczne prace związane z hodowaniem stopów $B_{1-x}Al_xN$ przy użyciu technologii MOVPE [548,554]. Jednocześnie konieczne jest prowadzenie systematycznych badań mających na celu określenie takich warunków wzrostu, które umożliwią otrzymywanie stopów $B_{1-x}Al_xN$ zachowujących warstwową strukturę o wiąźaniach sp^2 . Tego rodzaju badania byłyby w stanie pozwolić na efektywne strojenie szerokości przerwy energetycznej materiału i tym samym tworzenie struktur studni kwantowych istotnych dla wydajnych emiterów światła w DUV.

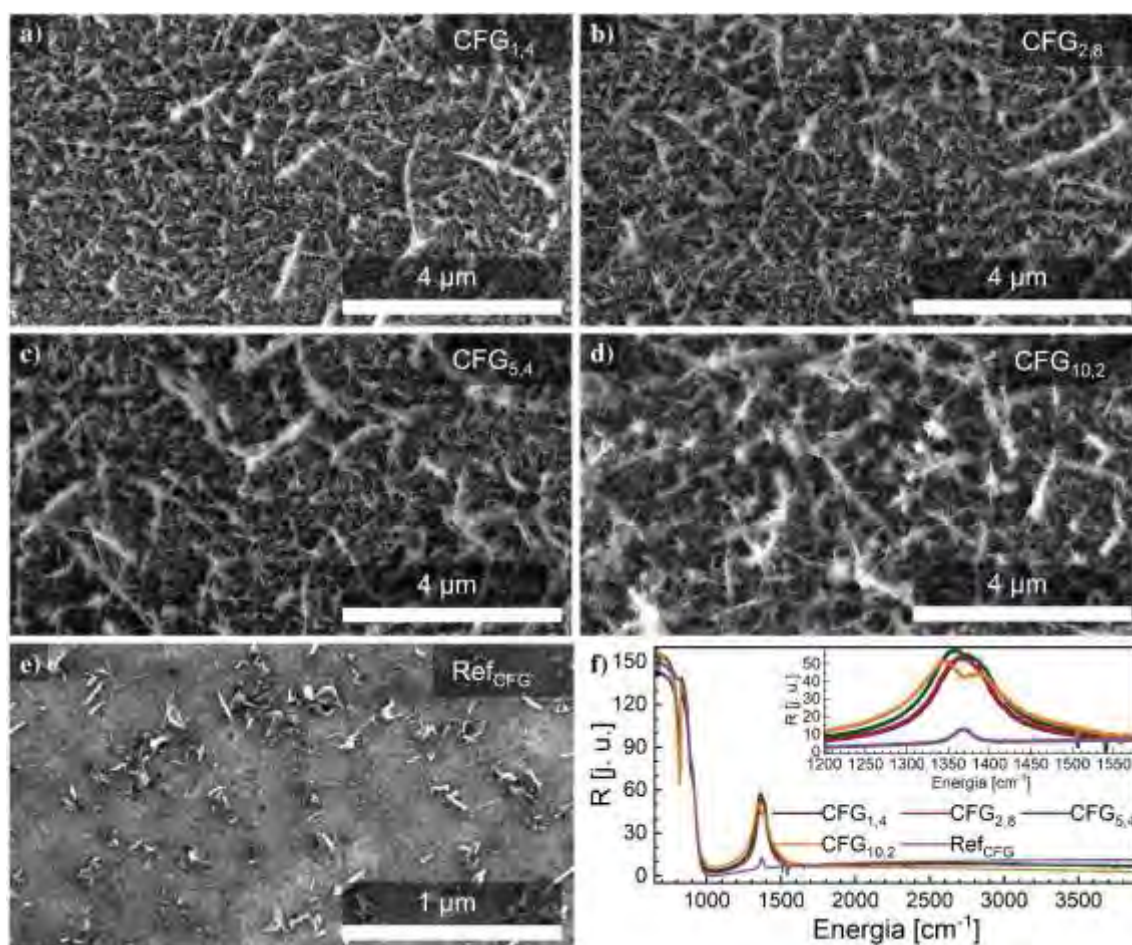
W kolejnych akapitach będziemy analizować różne reżimy wzrostu warstw otrzymywanych metodą MOVPE, aby zidentyfikować takie warunki, które sprzyjają uzyskaniu właściwości materiałowych pożądaných z punktu widzenia struktur studni kwantowych opartych na BN. W szczególności omówimy, w jaki sposób parametry wzrostu wpływają na właściwości optyczne i strukturalne otrzymywanych warstw oraz jak determinują efektywność wbudowywania się glinu w strukturę otrzymanego

materiału. W dalszej kolejności skupimy się również na pogłębieniu zrozumienia własności najciekawszych próbek z punktu widzenia własności optycznych.

Ze względu na dużo mniejszą złożoność procesów zachodzących w reżimie CFG, na początku wyhodowaliśmy serię próbek w tym właśnie trybie. Bazowaliśmy na warunkach wzrostu charakterystycznych dla dobrej jakości, cienkiej warstwy azotku boru, które zostały przedstawione w pracy Dąbrowskiej dla próbki oznaczonej jako S' [327]. W szczególności były to temperatura 1300 °C, ciśnienie 800 mbar oraz stosunek $c_{V/III}$ rzędu 9000. Jednak istotną różnicą zastosowaną w naszych badaniach było wprowadzenie oprócz prekursorów boru i azotu również prekursora glinu, tj. trimetyloglinu (TMAI). Zawartość prekursora glinowego w fazie gazowej rozumianej jako stosunek TMAI do całkowitego przepływu prekursorów grupy 13. (TEB+TMAI) oznaczonej jako TMAI:III zawierała się w przedziale od 1,4% do 10,2%. W celu rozróżnienia tej serii próbek od próbek przedstawionych w dalszej części badania i hodowanych w warunkach FME, nazwaliśmy ją poprzez skrót trybu wzrostu wraz z wartością TMAI:III wyrażoną w procentach w indeksie dolnym: $CFG_{1,4}$, $CFG_{2,8}$, $CFG_{5,4}$, $CFG_{10,2}$. Oprócz próbek z glinem, wyhodowaliśmy również próbkę referencyjną (Ref_{CFG}), która powstała bez użycia TMAI w takich samych pozostałych warunkach wzrostu.

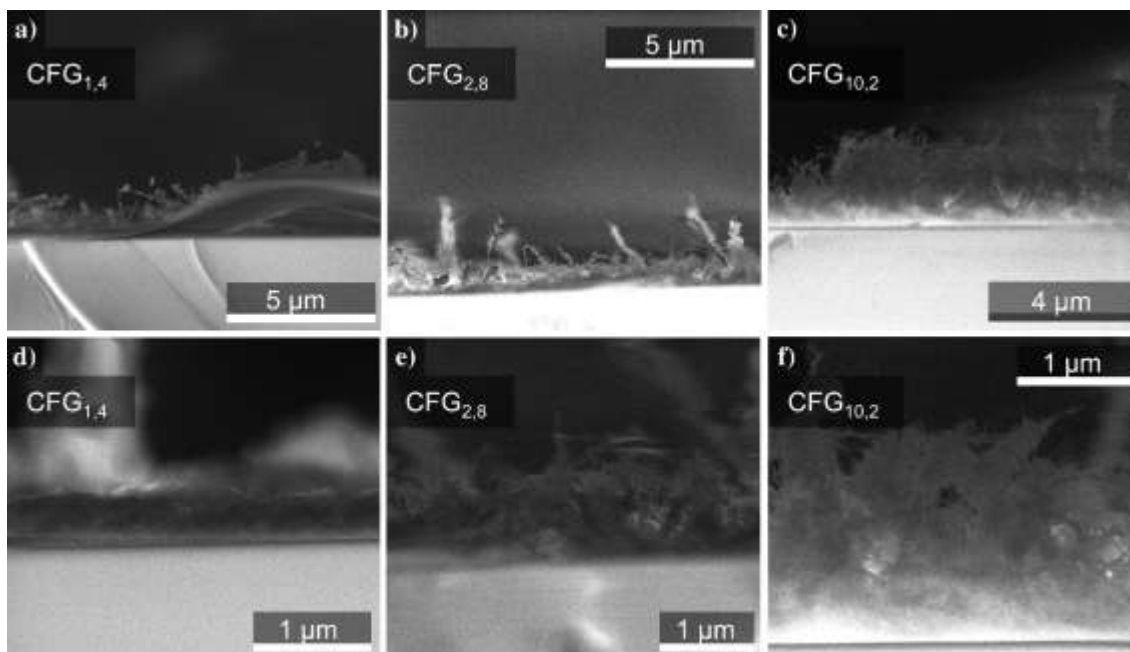
Na Rys. 7.1a)-d) przedstawiamy morfologię powierzchni próbek otrzymanych w reżimie CFG przy różnych przepływach TMAI. W próbkach tych obserwujemy wyraźną chropowatość powierzchni wynikającą z obecności licznych nieregularnych, wydłużonych płatków. Taka morfologia wskazuje na szybkie tempo tworzenia się materiału, które sprzyja wzrostowi w losowych kierunkach względem powierzchni podłoża szafirowego. W konsekwencji prowadzi to do zwiększonej porowatości warstwy, którą rozumiemy jako wkład pustych przestrzeni do całkowitej objętości powstałej warstwy [192,314,555]. Porównanie próbki $CFG_{1,4}$ (najmniejszy przepływ TMAI, Rys. 7.1a)) z próbką $CFG_{10,2}$ (największy przepływ TMAI, Rys. 7.1d)) ukazuje wyraźną zależność pomiędzy rozmiarem płatków a wartością przepływu TMAI. Takie zachowanie

jest zgodne z dobrze znanymi trendami obserwowanymi w epitaksji AlN, gdzie



Rys. 7.1 Obrazy morfologii otrzymane przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej dla próbek z różnym przepływem TMAI a) $CFG_{1,4}$, b) $CFG_{2,8}$, c) $CFG_{5,4}$, d) $CFG_{10,2}$ oraz e) Ref_{CFG} bez TMAI. f) Widma fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni dla serii CFG. Wstawka pokazuje zbliżenie na pik związany z modem fononowym E_{1u} w warstwowym azotku boru. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

zwiększony przepływ TMAI prowadzi do zwiększenia całkowitej prędkości wzrostu oraz sprzyja formowaniu większych krystalitów [557]. Jednocześnie wyższy strumień prekursora może nasilać pasożytnicze reakcje zachodzące w fazie gazowej oraz akumulację warstwy przypowierzchniowej, co w literaturze wskazywane jest jako czynniki pogarszające morfologię powierzchni [557–560]. W przypadku badanych przez nas próbek wpływa to bezpośrednio na porowatość warstw, co potwierdzają obrazy SEM. Porowatość wynikająca z powstawania zdeorientowanych płatków oraz wpływ przepływu TMAI na ich wielkość można jeszcze lepiej zauważyć, patrząc na przekroje poprzeczne próbek przedstawione na Rys. 7.2.



Rys. 7.2 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej przekrojów próbek z serii CFG: a), d) CFG_{1,4}, b), e) CFG_{2,8}, c), f) CFG_{10,2}. Na każdym obrazie przedstawiona jest taka sama struktura: na dole podłoże szafirowe, na środku porowata warstwa BAlN i na górze próżnia. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

Na Rys. 7.1e) pokazujemy dla porównania próbkę referencyjną otrzymaną w reżimie CFG bez dodatku TMAI (Ref_{CFG}). W tym przypadku powstaje jednorodna, płaska i cienka warstwa azotku boru. Obecność charakterystycznych zmarszczek na powierzchni, typowych dla ciągłych epitaksjalnych warstw BN, wskazuje na ciągłość materiału krystalicznego [306,350,353]. Dodatkowo można zaobserwować niewielkie, losowo rozmieszczone płatki o nieregularnym kształcie i rozmiarach rzędu kilkuset nanometrów. Struktury te mogą odpowiadać początkowemu etapowi formowania płatków obserwowanemu w próbkach hodowanych z udziałem TMAI. Zatem wprowadzenie TMAI do reaktora w istotny sposób zmienia mechanizm wzrostu materiału oraz końcową morfologię warstwy. Zaobserwowane różnice rodzą jednak pytanie, czy przedstawiony na Rys. 7.1a)-d) BAlN zachowuje nadal cechy strukturalne warstwowego azotku boru o hybrydyzacji sp^2 . Aby to sprawdzić, wykonaliśmy pomiary spektroskopii FTIR, których wyniki przedstawiamy na Rys. 7.1f).

Obserwowane pasmo około 1370 cm^{-1} odpowiada drganiom o symetrii E_{1u} będącymi drganiami w płaszczyźnie warstwy o hybrydyzacji sp^2 . Obecność tego piku potwierdza

zachowanie warstwowej struktury krystalicznej w otrzymanym materiale [349,353,354]. W przypadku próbki Ref_{CFG} intensywność tego pasma jest znacznie mniejsza, co wynika z dużo mniejszej grubości warstwy (około 4 nm, w porównaniu z setkami nanometrów w próbkach zawierających glin). Dla próbki CFG_{5,4} widzimy, że pik zaczyna się rozszczepiać. Natomiast w próbce CFG_{10,2} efekt ten jest już bardzo wyraźny. Aby lepiej zrozumieć te charakterystyczne cechy widm FTIR, przeprowadziliśmy dodatkowe modelowanie.

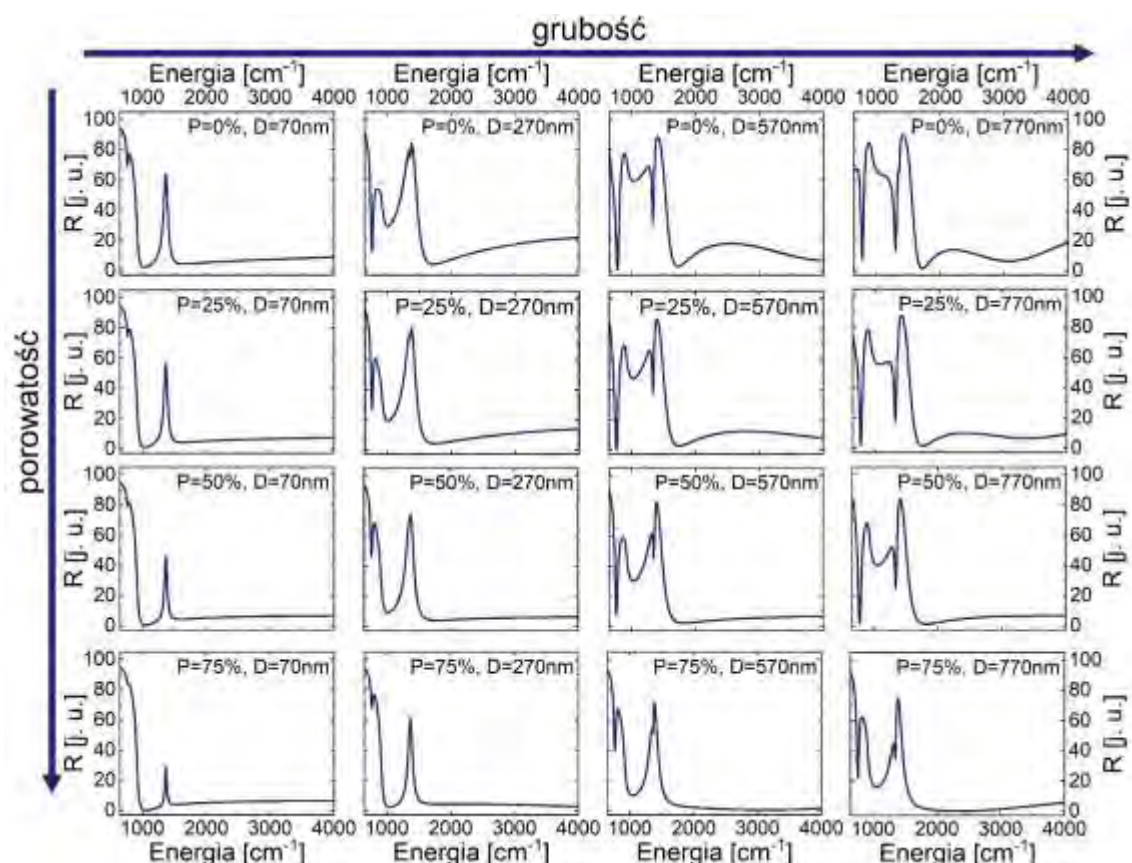
Zastosowana metoda modelowania widm FTIR wykorzystuje funkcję dielektryczną zarówno warstwy azotku boru, jak i podłoża Al₂O₃. Szczegółowy opis procedury obliczeniowej znajduje się w naszych wcześniejszych pracach [353]. Aby uwzględnić wpływ porowatości warstwy obserwowanej na obrazach SEM, wprowadzamy efektywną funkcję dielektryczną azotku boru ϵ_{eff} , która zależy od parametru porowatości P i stanowi kombinację funkcji dielektrycznych powietrza ϵ_{pow} oraz azotku boru ϵ_{BN} zgodnie z równaniem:

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = P\epsilon_{\text{pow}}(\omega) + (1 - P)\epsilon_{\text{BN}}(\omega). \quad (7.1)$$

W przyjętym modelu zakładamy $\epsilon_{\text{pow}}(\omega) = 1$. Parametr P w równaniu (7.1) oznacza udział objętościowy powietrza w porowatej warstwie. Zatem $P = 0\%$ odpowiada czystemu, litemu BN, natomiast $P = 100\%$ oznacza brak BN (samo powietrze).

Na Rys. 7.3 przedstawiamy wyniki symulacji dla różnych grubości i porowatości warstw BN. Jak można zauważyć, kształt widma silnie zależy od obu symulowanych parametrów. Pasma E_{1u} charakterystyczne dla BN z maksimum w pobliżu 1370 cm⁻¹, staje się bardziej intensywne i ulega rozszczepieniu w przypadku warstwy o porowatości $P = 0\%$ i grubości $D = 270$ nm, jeśli porównamy z warstwą o tej samej porowatości (0%), lecz mniejszej grubości ($D = 70$ nm). Analiza widm dla różnych grubości wskazuje jednak, że efekt rozszczepienia piku nie wynika ze zmian własności materiałowych, lecz jest konsekwencją interferencji światła odbitego od kolejnych interfejsów w strukturze próbki. Wzory interferencyjne widoczne są również w zakresie wyższych energii

(< 1700 cm⁻¹) w postaci oscylacji sygnału. Okres tych oscylacji zależy bezpośrednio od



Rys. 7.3 Symulacje widm fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni dla azotku boru na podłożu szafirowym. Przedstawiona macierz przedstawia ewolucję widma dla różnych parametrów grubości i porowatości warstwy. Grubość symulowanej warstwy zwiększa się na kolejnych widmach od lewej do prawej, podczas gdy porowatość od góry do dołu. Obrazek został przygotowany na podstawie [556].

grubości warstwy. Dla grubości przekraczających około 100 nm pojawia się dodatkowe pasmo w pobliżu 780 cm⁻¹, charakterystyczne dla warstwowego BN [349]. W cieńszych warstwach sygnał ten jest praktycznie niewidoczny ze względu na znacznie mniejszą siłę oscylatora.

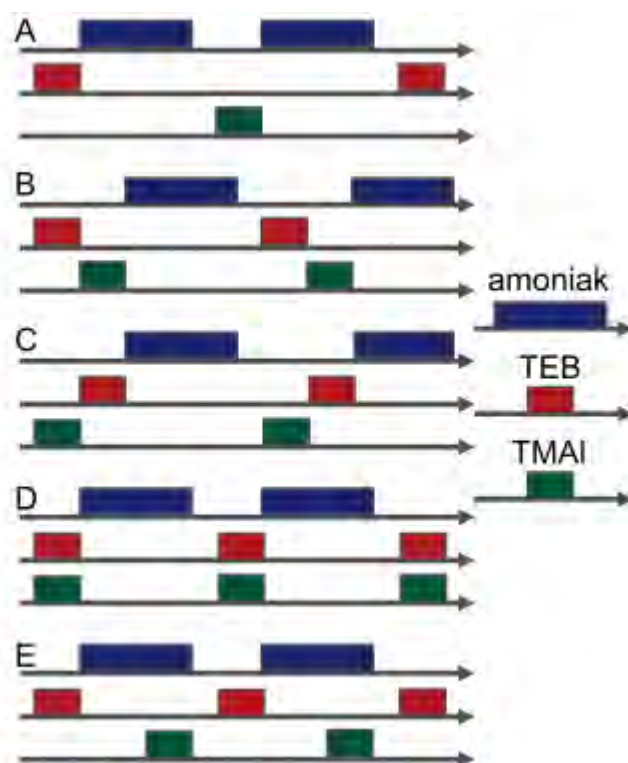
Zwiększanie parametru porowatości P prowadzi do stopniowego osłabienia opisanych efektów interferencyjnych. Interesującym zjawiskiem jest również zmiana fazy oscylacji w zakresie wyższych energii dla wartości $P > 48\%$. Efekt ten można przypisać zmianie efektywnego współczynnika załamania światła w porowatym BN. W przypadku litego materiału współczynnik załamania azotku boru n_{BN} jest większy niż współczynnik załamania podłoża Al_2O_3 ($n_{\text{BN}} > n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), co prowadzi do wzrostu odbicia w zakresie energii powyżej 1700 cm⁻¹. Jednak w przypadku silnie porowatego BN

możliwe jest spełnienie przeciwnego warunku, tj. $n_{\text{BN}} < n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. W takiej sytuacji odbicie maleje dla energii $>1700 \text{ cm}^{-1}$, co obserwujemy na przykład dla przypadku $P = 75\%$ oraz $D = 770 \text{ nm}$. Z przeprowadzonego modelowania zauważamy, że kształt obserwowanego w eksperymencie pasma zależy jednocześnie od grubości jak i porowatości warstwy, która wpływa na efektywny współczynnik załamania światła w materiale.

Należy zauważyć, że w przeprowadzonych pomiarach FTIR nie zaobserwowaliśmy pasma charakterystycznego dla AlN, które powinno pojawiać się w okolicy $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ [561]. Brak tego sygnału wskazuje, że atomy aluminium nie tworzą oddzielnej struktury AlN, lecz zostają wbudowane w sieć krystaliczną BN o wiązaniach o hybrydyzacji sp^2 . Silne odbicie obserwowane w zakresie poniżej 1000 cm^{-1} przypisujemy podłożu szafirowemu [513,562]. Pasma w pobliżu 825 cm^{-1} odpowiada natomiast drganiom o symetrii A_{2u} prostopadłym do płaszczyzny warstw atomowych. W konfiguracji pomiarowej, w której promieniowanie pada prostopadle do powierzchni podłoża, obecność tego pasma wskazuje na dezorientację krystalograficzną materiału. Jego intensywność zależy zarówno od grubości warstwy, jak i od kąta dezorientacji, czyli kąta pomiędzy płaszczyzną atomową BAlN a płaszczyzną podłoża szafirowego. W związku z tym najwyższą intensywność obserwujemy dla próbki CFG_{10,2}, która składa się z największych, silnie nachylonych płatków. Intensywność tego pasma maleje wraz ze zmniejszaniem przepływu TMAI stosowanego podczas wzrostu.

Zmiany porowatości materiału, a tym samym jego efektywnego współczynnika załamania światła, wpływają nie tylko na pasmo związane z modelem E_{1u} , lecz również na poziom sygnału odbicia w zakresie powyżej 1500 cm^{-1} , co szczegółowo omówiliśmy przy okazji Rys. 7.3. Najniższy sygnał odbicia w tym zakresie obserwujemy dla próbki CFG_{10,2}, co stanowi dodatkowe potwierdzenie zwiększonej porowatości materiału wraz ze wzrostem przepływu TMAI. W tym kontekście porowatość definiujemy jako udział objętościowy powietrza w warstwie, odzwierciedlający obecność pustych przestrzeni oraz szczelin pomiędzy nieregularnymi płatkami widocznymi na Rys. 7.1 i Rys. 7.2.

Wyniki te wspierają interpretację, zgodnie z którą jednoczesne wprowadzanie TMAI wraz z pozostałymi prekursorami prowadzi do szybkiej nukleacji oraz wzrostu silnie zdezorientowanych płatków materiału. Nasze obserwacje wskazują zatem, że reżim wzrostu CFG nie jest odpowiedni do syntezy warstw BAlN, ponieważ nawet bardzo niewielkie przepływy TMAI (1,4% w fazie gazowej) prowadzą do niepożądanego zarodkowania oraz wzrostu w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża.



Rys. 7.4 Schemat wprowadzania prekursorów podczas wzrostu próbek A-E. Niebieskie, czerwone i zielone prostokąty odpowiadają odpowiednio amoniakowi, TEB i TMAI. Długości prostokątów są proporcjonalne do czasu trwania każdego z pulsów. Należy zauważyć, że po niebieskim prostokącie występuje przerwa, która reprezentuje pauzę. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

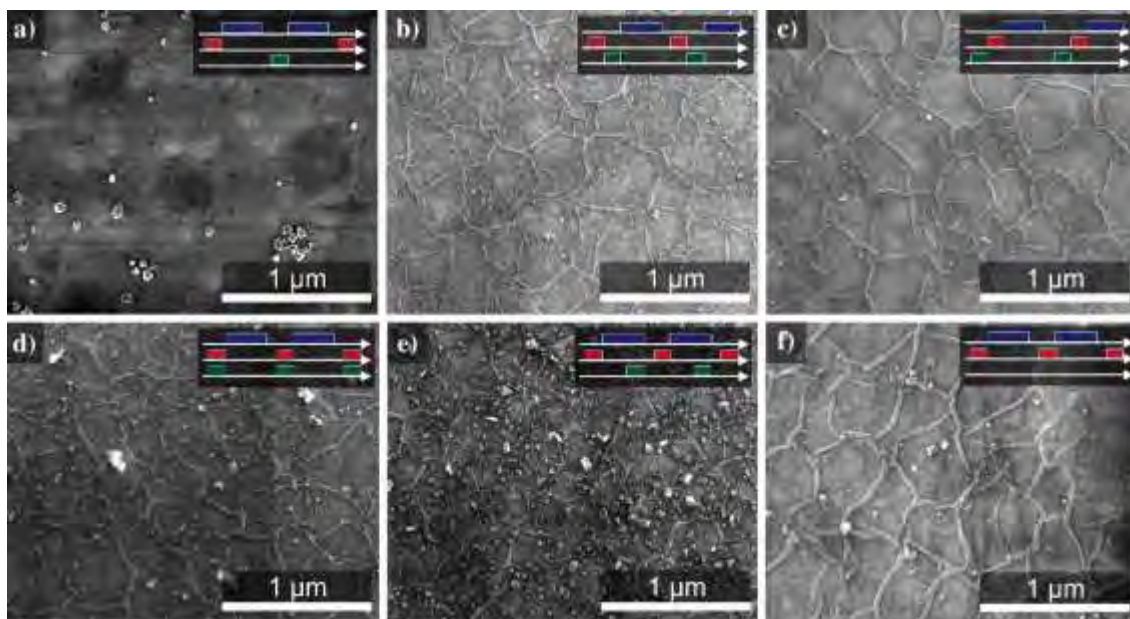
Ze względu na nieskuteczność wzrostu dobrej jakości, płaskich warstw BAlN przy użyciu trybu CFG przygotowaliśmy również serię próbek hodowanych przy użyciu trybu pulsacyjnego FME. W tym trybie wzrostu w przypadku azotku boru wprowadzane są naprzemiennie amoniak i TEB. Jednak w przypadku trzech prekursorów możliwe jest wprowadzanie ich na różne sposoby. Sekwencję wprowadzania prekursorów dla drugiej serii próbek otrzymanych w reżimie FME przedstawiamy na Rys. 7.4. Po każdym pulsie amoniakowym stosowaliśmy pauzę, polegającą na przerwie w podawaniu prekursorów przy jednoczesnym utrzymaniu przepływu wodoru jako gazu nośnego. Takie podejście

jest powszechnie stosowane w procesach epitaksjalnych, ponieważ umożliwia usunięcie reszkowych produktów reakcji z komory reaktora i sprzyja poprawie jakości rosnącego materiału [314,324].

W ramach badań przeanalizowaliśmy pięć różnych kombinacji sekwencji podawania prekursorów, co doprowadziło do otrzymania pięciu próbek oznaczonych jako A-E. W przypadku próbki A zastosowana sekwencja przypominała proces, w którym najpierw hodowany jest azotek boru (para impulsów TEB-NH₃), a następnie azotek glinu (para impulsów TMAI-NH₃), przy czym oba prekursory metaloorganiczne rozdzielone są impulsem amoniaku. Dla próbek B i C najpierw wprowadzaliśmy pojedynczy prekursor metaloorganiczny, a następnie puls amoniakowy. Jediną różnicą pomiędzy tymi dwiema próbkami była kolejność wprowadzania TEB i TMAI. Natomiast w próbkach D i E prekursor TMAI podawany był jednocześnie z innym reagentem: w próbce D razem z TEB, a w próbce E razem z amoniakiem.

Stosunek TMAI:III był jednakowy dla wszystkich próbek A-E i wynosił 3,7%. Całkowity stosunek $c_{V/III}$ został utrzymany na poziomie około 15000, natomiast ciśnienie w reaktorze wynosiło 400 mbar, co odpowiada warunkom zoptymalizowanym dla wzrostu wysokiej jakości azotku boru [306,327]. Jako próbkę referencyjną wykorzystaliśmy warstwę otrzymaną w tej samej temperaturze i przy identycznych przepływach TEB oraz NH₃, lecz bez pulsów TMAI. W tym przypadku do komory reaktora wprowadzane były naprzemiennie jedynie dwa prekursory. W dalszej części będziemy ją nazywać Ref_{FME}. Schemat pulsowania dla tej próbki jest zatem najbardziej zbliżony do schematu zastosowanego dla próbek D i E, jednak bez sekwencji związanej z podawaniem TMAI.

Wszystkie próbki z serii FME hodowaliśmy przez taki czas wynoszący 60 minut. Ze względu jednak na różnice w sekwencjach pulsów i wynikający z tego różny czas trwania pełnego cyklu pulsów konieczne było dostosowanie liczby powtórzeń cyklu dla każdej z próbek. Zatem dla próbki A zastosowaliśmy 300 powtórzeń, dla próbek B i C – 480 powtórzeń, natomiast dla próbek D, E oraz Ref_{FME} – 600 powtórzeń.

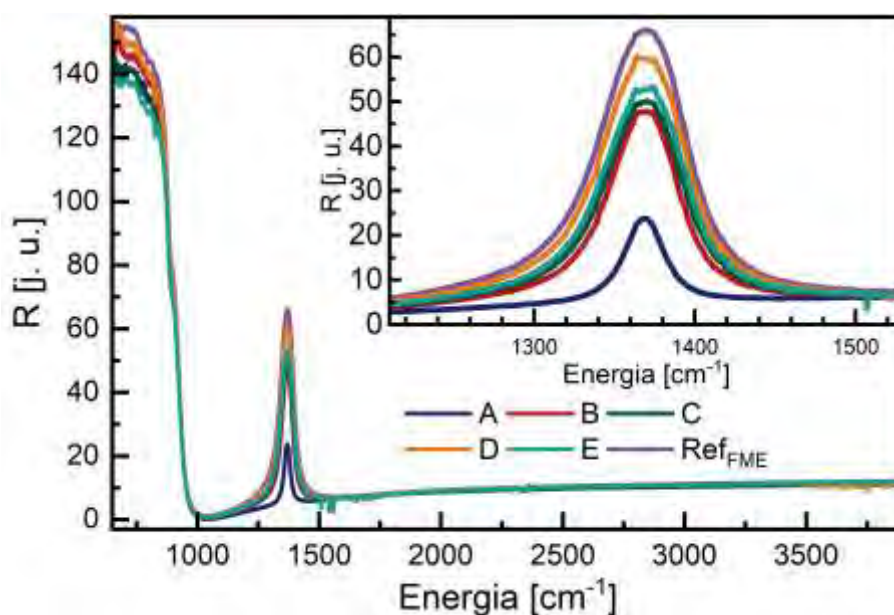


Rys. 7.5 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej dla próbek a) A, b) B, c) C, d) D, e) E oraz f) Ref_{FME} hodowanych w trybie FME z różnymi sekwencjami wprowadzania prekursorów. Wstawki pokazują schemat pulsowania dla każdej z próbek. Niebieskie, czerwone i zielone prostokąty odpowiadają pulsom amoniaku, TEB, TMAI. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

Morfologia próbek otrzymanych w reżimie FME znacząco różni się od tej obserwowanej dla warstw hodowanych w warunkach CFG. Jak można zauważyć na Rys. 7.5, wszystkie próbki tworzą ciągłe warstwy ułożone równolegle do podłoża. Ciągłość tych warstw potwierdza obecność charakterystycznej sieci zmarszczek [306,327,350,353,362]. Jak opisaliśmy już w rozdziale 4, powstawanie takich zmarszczek stanowi mechanizm relaksacji naprężeń pojawiających się podczas chłodzenia materiału po zakończeniu procesu wzrostu i wynika z różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy hBAlN a podłożem szafirowym [350,353,379,563–565]. Jednocześnie struktura sieci zmarszczek zależy od zastosowanego schematu pulsowania. W próbkach B i C pomiędzy większymi zmarszczkami widoczna jest dodatkowa sieć drobniejszych struktur, co wskazuje na niejednorodny rozkład naprężeń w warstwie. Zjawisko to jest szczególnie wyraźne w przypadku próbki C.

Zastosowana sekwencja impulsów wpływa również na kształt oraz gęstość obiektów 3D widocznych na powierzchni. Próbka C charakteryzuje się najczystsza morfologią (Rys. 3.8c)). Obserwowana liczba niepożądanych obiektów jest w jej przypadku mniejsza

nawet niż w próbce referencyjnej hodowanej bez dodatku TMAI (Rys. 7.5f)). Powierzchnia próbki A również wydaje się stosunkowo czysta (Rys. 7.5a)), jednak obserwowane są na niej krystaliczne wytrącenia o charakterystycznym kształcie. W dalszej części pracy przedstawimy pogłębioną analizę tych obiektów, które identyfikujemy jako AlN o strukturze wurcytu. Natomiast próbki D i E zawierają największą liczbę cząstek zanieczyszczeń, co sugeruje intensywne powstawanie defektów strukturalnych podczas procesu wzrostu.



Rys. 7.6 Widma fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni dla próbek A-E hodowanych dla różnych sekwencji wprowadzania prekursorów oraz próbka Ref_{FME} hodowana bez TMAI. Wstawka pokazuje zbliżenie na pik E_{1u} charakterystyczny dla warstwowego BN. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

W celu przeprowadzenia ilościowej a nie tylko jakościowej analizy próbek, wykonaliśmy również pomiary fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni. Na Rys. 7.6 przedstawiamy widma odbicia FTIR dla próbek A-E hodowanych z wykorzystaniem różnych sekwencji wprowadzania prekursorów oraz dla próbki referencyjnej Ref_{FME} otrzymanej bez użycia TMAI. Podobnie jak w przypadku próbek hodowanych w reżimie CFG, obserwowany jest pik w okolicy $\sim 1369\text{ cm}^{-1}$, odpowiadający modowi drgań E_{1u} w warstwowym azotku boru. Ponieważ wszystkie z badanych próbek są dobrze zorientowanymi, płaskimi warstwami, przeprowadziliśmy procedurę dopasowania widm, w której wszystkie materiały obecne w strukturze (warstwa BAlN oraz podłoże

szafirowe) modelowane są poprzez tłumione oscylatory harmoniczne. Taka symulacja pozwala na wyznaczenie między innymi energii własnej oscylatora ω , która jest związana z energią fononu oraz parametr tłumienia γ , odpowiadający szerokości pików i dostarczający informacji o jakości krystalicznej materiału oraz jednorodności naprężeń w warstwie. Dodatkowo możliwe jest określenie grubości warstwy d , która stanowi istotny parametr w tym badaniu. Szczegółowy opis zastosowanej przez nas procedury dostępny jest w naszej wcześniejszej pracy [353]. Natomiast wartości otrzymanych w ten sposób parametrów prezentujemy w dalszej części rozdziału w Tab. 7.2.

Energia fononu dla badanych próbek mieści się w zakresie 1368,0-1369,4 cm^{-1} , co oznacza przesunięcie ku wyższym energiom w stosunku do spodziewanej wartości dla wysokiej jakości kryształów objętościowych hBN, dla których maksimum pików przypada na 1366 cm^{-1} [349,354]. Jednocześnie wartość dla próbki Ref_{FME} pozostaje w tym samym zakresie (1368,7 cm^{-1}). Różnice pomiędzy próbkami wskazują na obecność różnych poziomów naprężeń ściskających w badanych warstwach. Przesunięcie pików ku wyższym energiom koreluje również z wartością parametru tłumienia γ , który zmienia się od 22,1 cm^{-1} dla próbki A do 28,6 cm^{-1} dla próbki E. Oznacza to, że sekwencja wprowadzania prekursorów wpływa nie tylko na poziom naprężeń, lecz także na ich jednorodność, opisywaną właśnie przez parametr γ . Wszystkie próbki zawierające glin (z wyjątkiem próbki A) wykazują większe wartości γ w porównaniu z próbką Ref_{FME} (25,0 cm^{-1}). Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ losowe wbudowywanie się stosunkowo dużych w porównaniu z atomami boru i azotu atomów glinu wprowadza nieuporządkowanie strukturalne oraz niejednorodne naprężenia w sieci krystalicznej. Największą wartość γ obserwujemy się dla próbki E, co jest spójne z dużą liczbą trójwymiarowych obiektów widocznych na jej powierzchni (Rys. 7.5e)). W przypadku próbki C, która charakteryzuje się najczystsza pod względem obiektów powierzchniowych morfologią, wartość $\gamma = 27,9 \text{ cm}^{-1}$ może wydawać się zaskakująco wysoka. Należy jednak podkreślić, że parametr γ odzwierciedla nie tylko gęstość defektów strukturalnych, lecz także niejednorodność naprężeń. W próbce C może się ona przejawiać w postaci złożonej sieci zmarszczek, gdzie pomiędzy większymi zmarszczkami powstają dodatkowe, drobniejsze

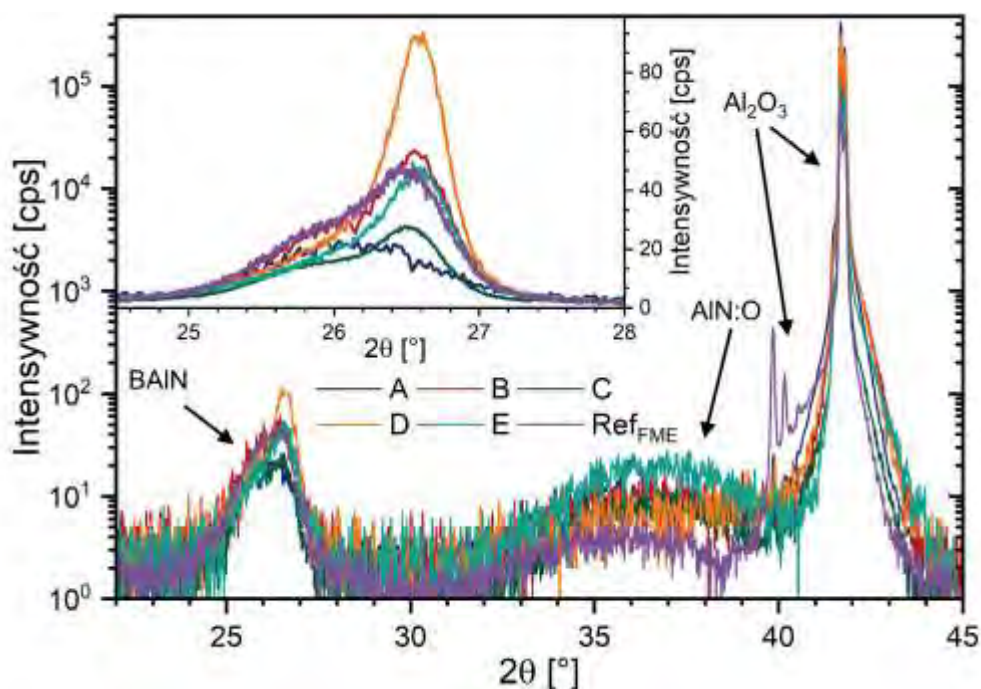
struktury. Takie zjawisko może wynikać z losowego skręcania warstw atomowych, prowadzącego do turbostratynowego ułożenia warstw, co dodatkowo potwierdza zwiększona stała sieci obserwowana w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej. Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej zostaną omówione w kolejnych akapitach.

Należy zauważyć, że tak duża niejednorodność naprężeń obserwowana dla analizowanych próbek, odzwierciedlona w podwyższonej wartości γ , może ograniczać dyfuzję nośników w strukturach studni kwantowych. Wskazuje to na konieczność dalszej optymalizacji procesu wzrostu BAlN, aby uzyskać bardziej jednorodne warstwy odpowiednie do zastosowań urządzeńowych.

Różnice w grubości próbek d wskazują na zmiany w szybkości wzrostu, ponieważ wszystkie warstwy hodowano przez 60 minut. Należy jednak uwzględnić fakt, że w celu zachowania jednakowego czasu wzrostu, całkowita liczba pulsów TEB i NH_3 była różna dla poszczególnych próbek. Po podzieleniu grubości warstwy przez liczbę powtórzeń pełnej sekwencji pulsów otrzymujemy następujące wartości przyrostu materiału na cykl: A – 0,30 Å/powtórzenie, B – 0,52 Å/powtórzenie, C – 0,62 Å/powtórzenie, D – 0,58 Å/powtórzenie, E – 0,58 Å/powtórzenie, Ref_{FME} – 0,59 Å/powtórzenie. Taka normalizacja odzwierciedla ilość materiału hodowanego w trakcie pojedynczego pełnego cyklu pulsowania, co stanowi bardziej adekwatną miarę w przypadku pulsacyjnego procesu MOVPE, w którym wzrost zachodzi naprzemiennie w warunkach bogatych i ubogich w azot. Ponieważ różne sekwencje impulsów wpływają zarówno na chemię procesu, jak i na czas trwania pojedynczego cyklu, parametr grubość na powtórzenie lepiej opisuje efektywność wzrostu danej sekwencji niż prosty stosunek grubości do czasu wzrostu.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej na analizowanych próbkach przeprowadziliśmy z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert Panalytical wyposażonego w źródło promieniowania $\text{CuK}\alpha$, formowanego przy użyciu zwierciadła rentgenowskiego

w konfiguracji Bragga–Brentano. Krzywe $2\theta/\omega$ dla próbek z serii FME przedstawiamy



Rys. 7.7 Krzywe dyfrakcji rentgenowskiej dla skanu $2\theta/\omega$ dla próbek A, B, C, D, E i Ref_{FME} . Wstawka przedstawia wynik bardziej precyzyjnego skanu zorientowanego na pik od płaszczyzn (000 l) dla otrzymanych warstw. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

na Rys. 7.7. Najsilniejszy sygnał, obserwowany przy kącie około $41,7^\circ$, pochodzi od płaszczyzn atomowych (0006) podłoża Al_2O_3 . Dodatkowe piki w okolicy 40° związane są również z odbiciami od tych samych płaszczyzn i wynikają z obecności charakterystycznych linii $\text{CuK}\beta$, $\text{WL}\alpha_1$ oraz $\text{WL}\alpha_2$. Sygnały związane z wolframem są najsilniejsze dla próbki Ref_{FME} , co wynika z wykorzystania starszej, bardziej zużytej lampy rentgenowskiej. Szeroka struktura z maksimum przy około 36° może zostać przypisana płaszczyznom (0002) w azotku glinu o strukturze wurcytu. Należy jednak podkreślić, że obecność tego piku jest charakterystyczna dla warstw BN otrzymywanych metodą MOVPE, ponieważ jak wskazaliśmy w rozdziale 4 warstwa AlN tworzy się na granicy Al_2O_3 –BN na początkowym etapie wzrostu [306]. W konsekwencji sygnał ten nie może być uważany jako dowód na tworzenie klastrów wurcytowego AlN w warstwach BAIN.

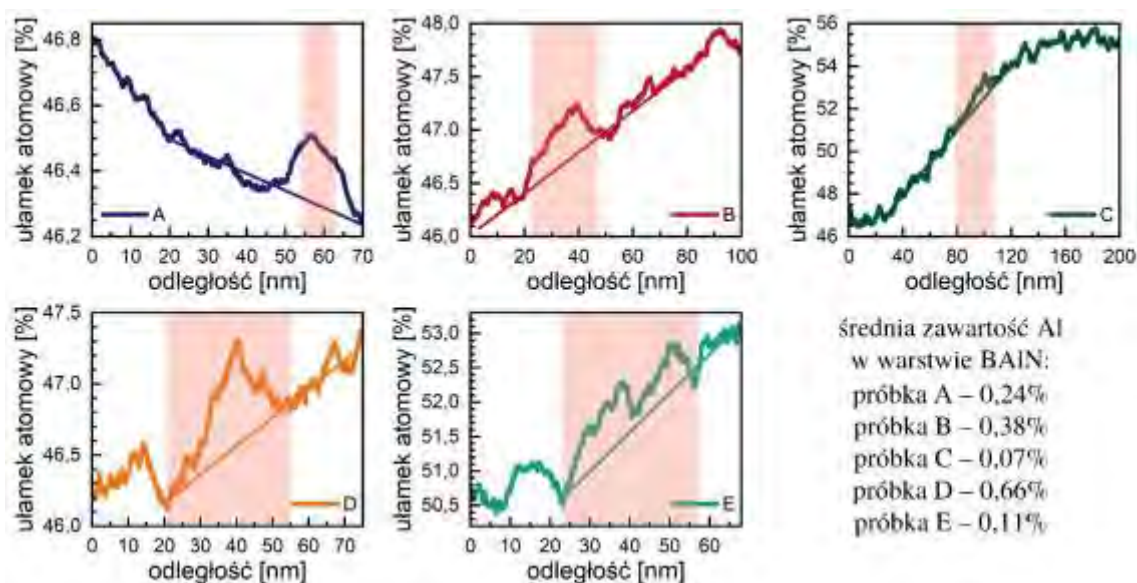
Najistotniejszą cechą z punktu widzenia niniejszej analizy jest pik położony przy około 26° , związany z płaszczyznami atomowymi (000 l) dla warstwowego azotku boru.

W celu jego dokładniejszego zbadania wykonaliśmy szczegółowe skany $2\theta/\omega$ w jego bezpośrednim otoczeniu, co przedstawiamy we wstawce do Rys. 7.7. Analiza wykazała, że pik ten zazwyczaj składa się z dwóch (a w przypadku próbki E trzech) składowych, których położenie i intensywność zmieniają się w zależności od próbki. Zgodnie z interpretacją zaproponowaną w pracy [306], obecność tych składowych odpowiada współwystępowaniu dwóch faz warstwowego BN: fazy dobrze uporządkowanej (większe kąty) oraz fazy turbostratycznej (mniejsze kąty). W celu ilościowego opisu tych faz zastosowaliśmy dopasowanie krzywych Gaussa. Większość próbek (B, C, D, Ref_{FME}) była dobrze opisana jako suma dwóch krzywych Gaussa, podczas gdy dla próbki A wystarczająca była jedna składowa. Z kolei dla próbki E konieczne było użycie trzech. Wskazuje to, że próbka A jest stosunkowo bardziej jednorodna i może być opisana pojedynczą stałą sieci, natomiast próbka E zawiera trzy wyraźne komponenty strukturalne. Na podstawie położenia pików oraz ich szerokości połówkowych na podstawie prawa Bragga i równania (3.1) oraz równania Scherrera wyrażonego przez (3.2) wyznaczyliśmy odpowiednio odległość międzypłaszczyznową d_{000l} oraz grubość krystalitów D . Otrzymane wartości charakterystyczne dla poszczególnych próbek przedstawiamy w Tab. 7.1.

Tab. 7.1 Odległości międzypłaszczyznowe (000l) d_{000l} i grubości D krystalitów o zadanym d_{000l} . Wartości zostały otrzymane na podstawie prawa Bragga (d_{000l}) oraz równania Scherrera (D) korzystających z dopasowanych parametrów krzywych Gaussa. W celu lepszego odwzorowania danych doświadczalnych, zestaw danych dla każdej z próbek został dopasowany przy użyciu odpowiedniej liczby krzywych. Tabela została przygotowana na podstawie [556].

Próbka	Gauss 1		Gauss 2		Gauss 3	
	d_{000l} [Å]	D [nm]	d_{000l} [Å]	D [nm]	d_{000l} [Å]	D [nm]
A	3,41	6,4				
B	3,41	6,2	3,35	15,9		
C	3,43	6,2	3,36	17,9		
D	3,41	6,3	3,35	18,3		
E	3,42	5,0	3,39	9,2	3,35	18,3
Ref _{FME}	3,41	6,3	3,36	16,2		

Faza turbostratyczna wykazuje bardzo zbliżone właściwości we wszystkich próbkach, tj. odległość międzypłaszczyznową $d_{000l} \sim 3,41 \text{ \AA}$ oraz grubość rzędu $\sim 6 \text{ nm}$. Z kolei faza dobrze uporządkowana, dla której $d_{000l} \sim 3,35 \text{ \AA}$, charakteryzuje się grubością w zakresie od 15,9 nm (próbka B) do 18,3 nm (próbka E). Pomimo ogólnego podobieństwa wyników, próbka C wykazuje niższą jakość krystaliczną w porównaniu z próbką B, co przejawia się większymi wartościami stałej sieci dla obu komponentów strukturalnych.



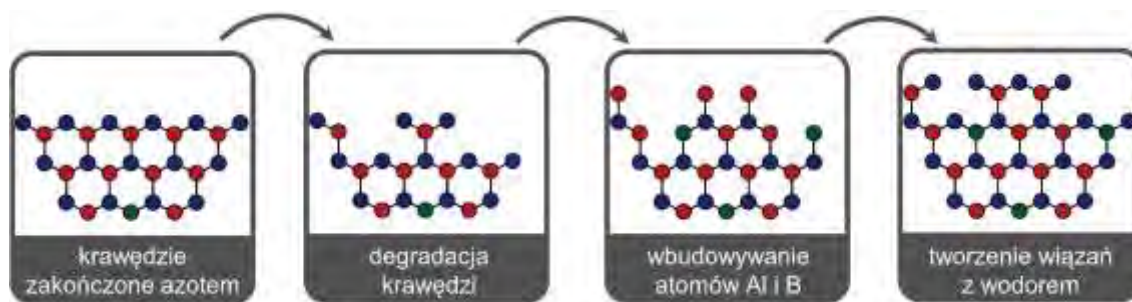
Rys. 7.8 Wyniki zawartości pierwiastkowej glinu otrzymane przy użyciu spektroskopii dyspersji energii promieniowania X na próbkach A, B, C, D, E. Prosta linia zaznaczona na każdym z paneli reprezentuje sygnał tła. Łososiowy prostokąt odpowiada obszarowi związanemu z warstwą BAIN. Jego szerokość odpowiada średniej grubości warstwy otrzymanej z analizy wyników FTIR. Przedstawione wartości odnoszą się do średnich wartości składu glinu w BAIN otrzymanych z trzech obszarów pomiarowych EDX. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

Sekwencja wprowadzania prekursorów wpływa nie tylko na morfologię warstwy i stałą sieci, lecz również na efektywność wbudowywania się glinu. Zawartość glinu w analizowanych próbkach wyznaczyliśmy przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor spektroskopii dyspersji energii promieniowania X. Na Rys. 7.8 przedstawiamy otrzymane wyniki ułamka atomowego glinu dla próbek z serii FME. We wszystkich próbkach obserwujemy sygnał przekraczający poziom tła w obszarze zaznaczonym łososiowym prostokątem, który odpowiada obszarowi warstwy BAIN. W celu wyznaczenia zawartości glinu w warstwie

na początku dokonaliśmy renormalizacji zmierzonych wartości tak, aby w obszarze o znanym składzie pierwiastkowym związanym z Al_2O_3 ułamek atomowy glinu wynosił 40%. Następnie w obszarze przypisanym do warstwy BAlN odjęliśmy wartość tła zaznaczonego na Rys. 7.8 prostą linią. W ostatnim kroku uśredniliśmy wyniki z co najmniej trzech obszarów pomiarowych dla każdej próbki. W ten sposób na podstawie wyników EDX uzyskanych z pomiarów TEM oszacowaliśmy zawartość glinu x w stopie $\text{B}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ dla badanych próbek. Otrzymane wartości wynoszą odpowiednio 0,24%, 0,38%, 0,07%, 0,66% oraz 0,11% dla próbek A, B, C, D i E. Podsumowanie otrzymanych wyników charakteryzacji dla próbek A-E przedstawiamy w Tab. 7.2.

Tab. 7.2 Podsumowanie wyników charakteryzacji próbek A-E. W schematach pulsowania niebieskie, czerwone i zielone prostokąty odpowiadają pulsom amoniakowemu, TEB i TMAI . Obrazy SEM przedstawiające morfologię powierzchni próbek zostały zaczerpnięte z Rys. 7.5 z paskami skali równymi $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Otrzymane z dopasowań widm FTIR parametry ω , γ , d odnoszą się odpowiednio do energii drgań własnych oscylatora, jego współczynnika tłumienia oraz grubości warstwy. Skład x warstw $\text{B}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ został otrzymany na drodze pomiarów STEM-EDX. Kilka wartości stałych sieci wynika z tego, że podczas dopasowani dla krzywych dyfrakcji rentgenowskiej dopasowano odpowiednią liczbę krzywych Gaussa. Tabela została przygotowana na podstawie [556].

Próbka	A	B	C	D	E
Schemat pulsowania					
Morfologia					
$\omega\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	1368,0	1368,6	1368,9	1368,8	1369,4
$\gamma\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	22,1	25,6	27,9	26,9	28,6
$d\text{ [nm]}$	9,1	24,8	29,9	34,6	34,1
$d/\text{powtórzenie [Å]}$	0,30	0,52	0,62	0,58	0,58
skład $x\text{ [%]}$	0,24	0,38	0,07	0,66	0,11
stała sieci [Å]	3,41	3,41, 3,35	3,43, 3,36	3,41, 3,35	3,42, 3,39, 3,35



Rys. 7.9 Schematyczne przedstawienie pojedynczej warstwy atomowej widzianej z góry, które ilustruje zaproponowany mechanizm wbudowywania się glinu w strukturę krystaliczną azotku boru. Niebieskie, czerwone i zielone kółka odpowiadają atomom azotu, boru i glinu. Obrazek został przygotowany na podstawie [556].

Na podstawie otrzymanych składów oraz sekwencji wstrzykiwania prekursorów prezentujemy wstępną propozycję mechanizmu wbudowywania Al do sieci BN. Jest ona przedstawiona schematycznie na Rys. 7.9. Po pulsie amoniakowym krawędzie kryształu są najprawdopodobniej zakończone azotem [566–568]. Następująca po nim pauza, podczas której do reaktora trafia wodór i w dalszej kolejności jeszcze związki metaloorganiczne mogą sprzyjać trawieniu krawędzi [569]. To z kolei prowadzi do powstawania miejsc umożliwiających wbudowanie atomów. Proces ten jest prawdopodobnie wspomagany przez reaktywne rodniki powstające podczas rozkładu prekursorów metaloorganicznych. Kolejny puls amoniaku stabilizuje powstałą strukturę poprzez dostarczenie azotu, który w pewien sposób „zabezpiecza” wbudowane atomy w sieci. Zmiany w sekwencji poszczególnych pulsów TMAI i TEB wydaje się determinować konkurencję pomiędzy trawieniem a stabilizacją, wpływając tym samym zarówno na szybkość wzrostu, jak i efektywność wbudowywania Al.

Przedstawiony obraz mechanistyczny opiera się na wcześniej zaproponowanych modelach wzrostu kontrolowanego przez procesy zachodzące na krawędziach podczas wzrostu FME azotku boru, które podkreślają rolę rozkładu prekursorów oraz chemii krawędzi w naprzemiennie zmieniających się warunkach wzrostu [314]. Model ten jest również spójny z naszymi badaniami dotyczącymi wzrostu w trybie FME diskutowanym w rozdziale 4.1. Należy jednak zaznaczyć, że w ramach prowadzonych badań nad warstwami BAlN nie jesteśmy w stanie eksperymentalnie zweryfikować mechanizmu wbudowywania się glinu. W związku z tym proponowany mechanizm należy traktować

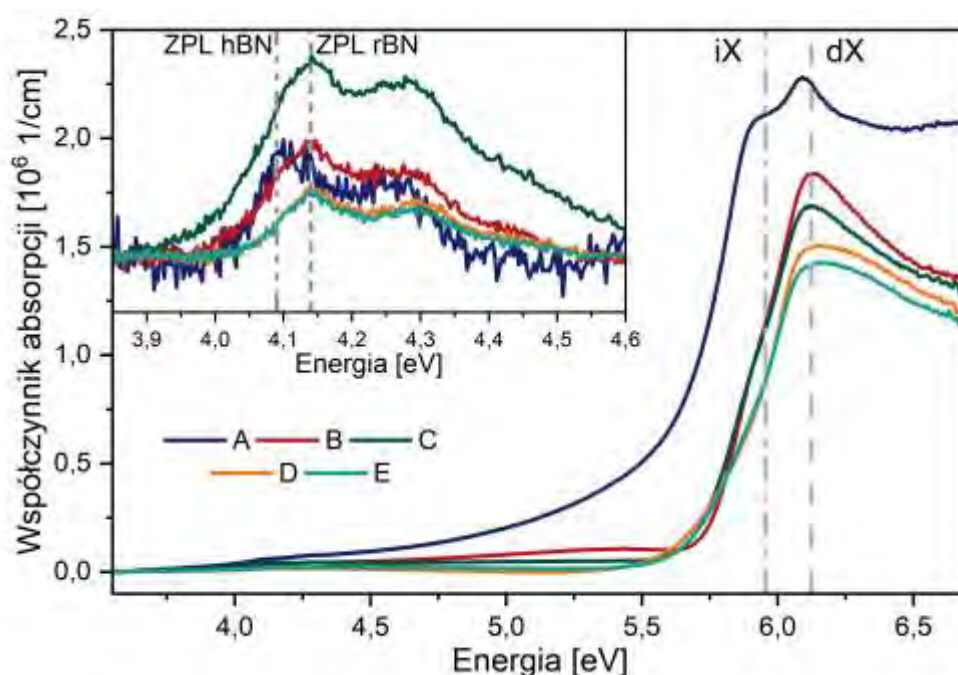
jako jakościowe ramy interpretacyjne, ułatwiające analizę obserwowanych trendów składu, a nie jako jednoznaczny opis procesów zachodzących w skali atomowej.

Chociaż zaproponowany mechanizm wymaga dalszej weryfikacji, stanowi on spójne wyjaśnienie zależności składu obserwowanych pomiędzy próbkami. Przykładowo, niska zawartość Al w próbce C może wynikać z usuwania świeżo wbudowanych atomów glinu podczas kolejnego impulsu TEB, który wprowadza atomy boru w środowisku bogatym w wodór. Proces ten prawdopodobnie prowadzi do zastępowania atomów Al przez B, co skutkuje obniżeniem końcowej koncentracji glinu. Z kolei wyższa zawartość Al obserwowana w próbce D sugeruje, że jednoczesne podanie TEB i TMAI, a następnie stabilizacja amoniakiem, sprzyja bardziej efektywnemu wbudowaniu i pozostaniu Al w sieci. Zachowanie to jest zgodne ze scenariuszem, w którym zwiększona dostępność prekursorów oraz obecność wodoru chwilowo zwiększają liczbę reaktywnych miejsc na krawędziach dostępnych dla atomów grupy 13. przed ich stabilizacją przez azot. W przypadku jednoczesnego wprowadzenia TMAI i NH_3 (próbka E), dostępne miejsca możliwe do obsadzenia przez atom są szybko wysycane przez azot, co ogranicza możliwość wbudowania Al.

Choć przedstawione interpretacje mają charakter hipotetyczny, oferują spójne wyjaśnienie zaobserwowanych trendów składu. Ich bezpośrednia weryfikacja jest jednak trudna, ponieważ obserwowane zmiany zawartości Al nie przekraczają 1%. W ramach zaproponowanego obrazu koncepcyjnego można jednak wskazać potencjalną strategię dalszego zwiększania zawartości Al w warstwach BAIN, polegającą na zastosowaniu sekwencji wstrzykiwania analogicznej do próbki B przy jednoczesnym zwiększeniu przepływu TEB, co prowadziłoby do szybszego trawienia krawędzi przed wprowadzeniem TMAI, a następnie stabilizacji struktury przy użyciu amoniaku.

Analizowane przez nas próbki BAIN zostały wyhodowane z myślą o sterowaniu przerwą energetyczną oraz tworzeniu w długim horyzoncie czasowym emiterów światła w zakresie DUV. Istotne jest zatem, abyśmy oprócz poznania składu pierwiastkowego otrzymanych próbek i zrozumienia mechanizmu ich wzrostu zweryfikowali, czy

zastosowane warunki wpływają na własności przerwy energetycznej. W tym celu posłużyliśmy się spektroskopią absorpcyjną UV-VIS.



Rys. 7.10 Widma współczynnika absorpcji dla próbek A-E. Przerywane linie wskazują na energię prostego dX i skośnego iX przejścia ekscytonowego w hBN. Wstawka przedstawia zbliżenie na pik w okolicy 4,1 eV. W celu zwiększenia ich widoczności, we wstawce odjęliśmy ogólne tło związane z absorpcją ekscytonową. Drobne przerywane linie we wstawce wskazują na energie linii zerofononowych charakterystycznych dla dimera węglowego C_6C_N w rBN i hBN. Rysunek został przygotowany na podstawie [556].

Na Rys. 7.10 przedstawiamy widma absorpcji zmierzone na analizowanej serii próbek. Wyznaczyliśmy je na podstawie zmierzonych widm absorbancji oraz grubości warstw określonych z analizy FTIR. W tego rodzaju podejściu bardzo istotne jest, aby grubość została podana bardzo precyzyjnie, ponieważ stosunkowo nieduże różnice grubości mogą prowadzić do stosunkowo dużych różnic współczynnika absorpcji. Jak wcześniej pokazaliśmy, zastosowana metoda FTIR dostarcza wartości grubości zgodnych z wynikami uzyskanymi metodami reflektometrii rentgenowskiej, mikroskopii sił atomowych oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej [327,353,549].

Widma absorpcji pokazują wyraźne maksimum ($\sim 10^6$ 1/cm) przy energii $\sim 6,125$ eV, co odpowiada energii przerwy skośnej w hBN [357,358]. Uzyskane wyniki można podzielić na kilka grup. Bardzo zbliżone widma obserwujemy dla próbek D i E, co

wskazuje, że należą one do tej samej klasy. Dla obu z nich TMAI był wprowadzany jednocześnie z TEB lub NH_3 . Próbki B i C, charakteryzujące się mniejszą ilością trójwymiarowych obiektów na powierzchni, wykazują węższe piki oraz większą intensywność współczynnika absorpcji. Różnią się one jedynie kolejnością pulsów TEB i TMAI, a ich widma są bardzo podobne, z identycznym położeniem maksimum. Próbka B wykazuje jednak nieco większy współczynnik absorpcji, co można wiązać z mniejszymi naprężeniami oraz ich niejednorodnością, co sugerują wyniki pomiarów FTIR. Najbardziej wyróżniający się rezultat uzyskaliśmy dla próbki A. Obserwujemy w niej dwa dobrze rozdzielone piki, których energie odpowiadają przejściom związanym z prostą (dX, 6,125 eV [357,358]) oraz skośną (iX, 5,955 eV [66]) przerwą energetyczną w hBN. Maksima tych pików są dodatkowo przesunięte ku niższym energiom odpowiednio o około 30 meV (dX) i 55 meV (iX). Bardziej szczegółową analizę własności optycznych dla tej próbki przedstawimy w kolejnych akapitach niniejszego rozdziału.

Pomimo zbliżonych nominalnych zawartości Al, obserwowane zmiany w widmach absorpcji są istotne. Nie stwierdzamy jednoznacznej korelacji pomiędzy zawartością Al a charakterystyką widm absorpcji lub wynikami FTIR. Wyraźny wpływ ma natomiast schemat pulsowania prekursorów, który prowadzi do wykształcenia odrębnych grup próbek. W przypadku wprowadzenia TMAI osobno od innych prekursorów obserwujemy silniejszą absorpcję, mimo podobnego składu. Z kolei przy jednoczesnym podawaniu TMAI z TEB lub NH_3 dochodzi do powstawania obiektów 3D na powierzchni, spadku intensywności absorpcji oraz zwiększenia asymetrii i spłaszczenia pików. Wynikające z analizy widm absorpcji obserwacje w połączeniu z wynikami charakteryzacji strukturalnej i morfologii próbek (SEM, XRD, FTIR), wskazują, że odpowiedź optyczna nie jest determinowana wyłącznie przez nominalną zawartość Al. Przy tak niskich koncentracjach glinu istotną rolę w kształtowaniu cech widmowych mogą odgrywać stany defektowe oraz efekty naprężeń indukowanych przez sekwencję pulsów, co może być porównywalne z wpływem samego tworzenia materiału mieszanego.

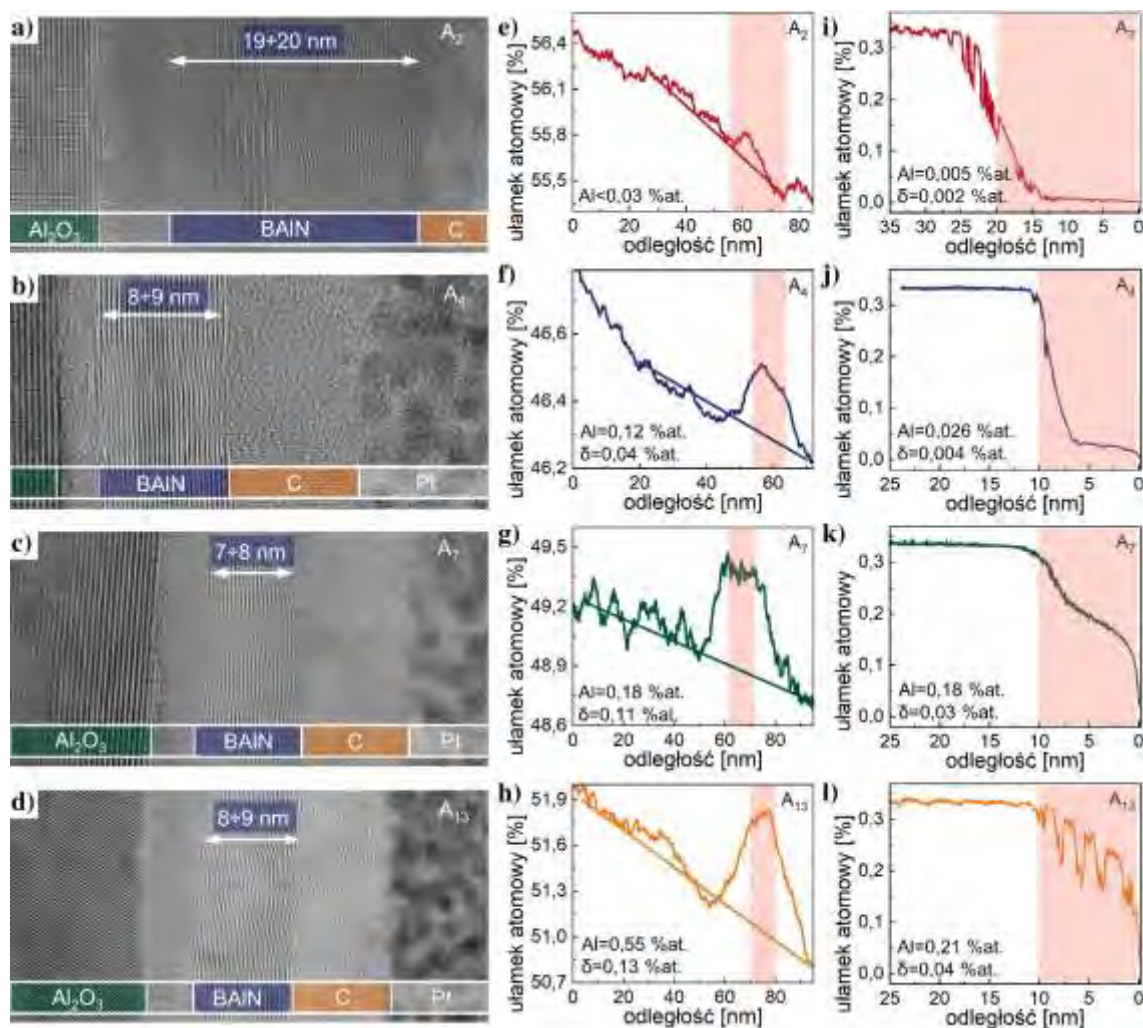
Jak pokazaliśmy we wstawce do Rys. 7.10, obserwujemy również piki absorpcyjne w okolicy 4,1 eV, co wskazuje na udział defektów w obrębie przerwy energetycznej BAlN. Piki fotoluminescencji w tym zakresie energii, którym towarzyszą wyraźne repliki fononowe, są charakterystyczne dla BN i omówiliśmy je szczegółowo w rozdziale 5.1. W badanych tutaj próbkach widma fotoluminescencji w zakresie UV mają jednak charakter szerokich pasm, co uniemożliwia wiarygodne wyznaczenie ZPL. W związku z tym zastosowaliśmy spektroskopię absorpcyjną jako alternatywne narzędzie do określenia politupu w warstwowym BAlN.

W celu wyodrębnienia położenia ZPL z widm absorpcji odjęliśmy wkład przejść związanych z przerwą energetyczną, które stanowią tło dla pików w okolicy 4,1 eV. Jak pokazaliśmy we wstawce do Rys. 7.10, energia ZPL wynosi 4,14 eV dla próbek B-E oraz 4,10 eV dla próbki A. Wartości te można przypisać absorpcji związanej z defektem węglowym $C_B C_N$ odpowiednio w rBN i hBN. Oba pikom towarzyszy dodatkowa struktura odpowiadająca replice fononowej $E_{1u}(TO)$ (170 meV). Na tej podstawie identyfikujemy próbkę A jako hBAlN o ułożeniu kolejnych warstw atomowych typu AA', natomiast próbki B-E jako rBAlN o ułożeniu ABC, czyli polityp romboedryczny. Oznacza to, że schemat wprowadzania prekursorów wpływa również na polityp otrzymywanego materiału warstwowego, a w konsekwencji na jego właściwości optyczne.

Niewątpliwie pod względem własności optycznych w DUV najciekawsza wydaje się próbka A. Obserwujemy dla niej podwójny pik absorpcyjny około 6 eV. Aby lepiej zbadać właściwości tego rodzaju próbek, wyhodowaliśmy trzy kolejne zgodnie z tym samym schematem pulsowania. Zmieniającym się parametrem technologicznym między próbkami był stosunek TMAI/III w fazie gazowej, co ponownie jest kodowane w indeksie dolnym próbek: A₂, A₄ (próbka oznaczona jako A w poprzednich akapitach), A₇, A₁₃. W celu uzyskania najmniejszego stosunku, czas trwania pary pulsów TMAI i NH₃ został zredukowany o połowę. Takie rozwiązanie zostało wymuszone przez ograniczenia naszego urządzenia MOVPE związane z minimalnym dopuszczalnym przepływem

prekursora borowego. Liczba powtarzających się cykli pulsowania została ponownie dobrana tak, aby całkowity czas wzrostu wynosił 60 minut.

Podobnie jak w wcześniej, tak i w tej części badań szczególnie istotne jest określenie składu pierwiastkowego otrzymanych warstw. Aby go określić, skorzystaliśmy z użytej również w poprzednich badaniach spektroskopii dyspersji energii promieniowania X oraz spektrometrii mas jonów wtórnych. Wyniki prezentujemy na Rys. 7.11.



Rys. 7.11 Wysokorozdzielcze obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej zarejestrowane dla przekrojów próbek a) A_2 , b) A_4 , c) A_7 , d) A_{13} . Warstwy węgla (C) i platyny (Pt) zostały napyłone podczas tworzenia lamelki. Profile ułamka atomowego glinu otrzymane w wyniku scałkowania sygnału z map spektroskopii dyspersji energii promieniowania X dla próbek e) A_2 , f) A_4 , g) A_7 , h) A_{13} . Odległość na poziomej osi odpowiada współrzędnym mapy w kierunku wzrostu materiału. Proste linie wskazują na bieg sygnału tła od Al_2O_3 . Wyniki spektrometrii mas jonów wtórnych dla jonów glinu dla próbek i) A_2 , j) A_4 , k) A_7 , l) A_{13} . Odległość na poziomej osi odnosi się do powierzchni próbki. Lososiowy prostokąt na e)-l) wskazuje na obszar związany z warstwą BAIN. Wartości Al odnoszą się do zawartości glinu otrzymanej z danego eksperymentu wraz z δ jego niepewnością. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

Wysokorozdzielcze obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla wszystkich próbek znajdują się na Rys. 7.11a)-d). Widzimy, że warstwy BAIN składają się z płaszczyzn atomowych ułożonych równolegle do podłoża szafirowego podobnie jak w omawianych we wcześniejszych rozdziałach warstwach epitaksjalnych. Na granicy Al_2O_3 -BAIN występuje nieintencjonalnie wyhodowana warstwa przejściowa o grubości około 2 nm. Jej naturę dyskutowaliśmy w rozdziale 4. Ponadto powyżej warstwy BAIN widoczne są amorficzne warstwy z węgla i platyny, które nanieśliśmy podczas przygotowania lamelek do pomiarów TEM.

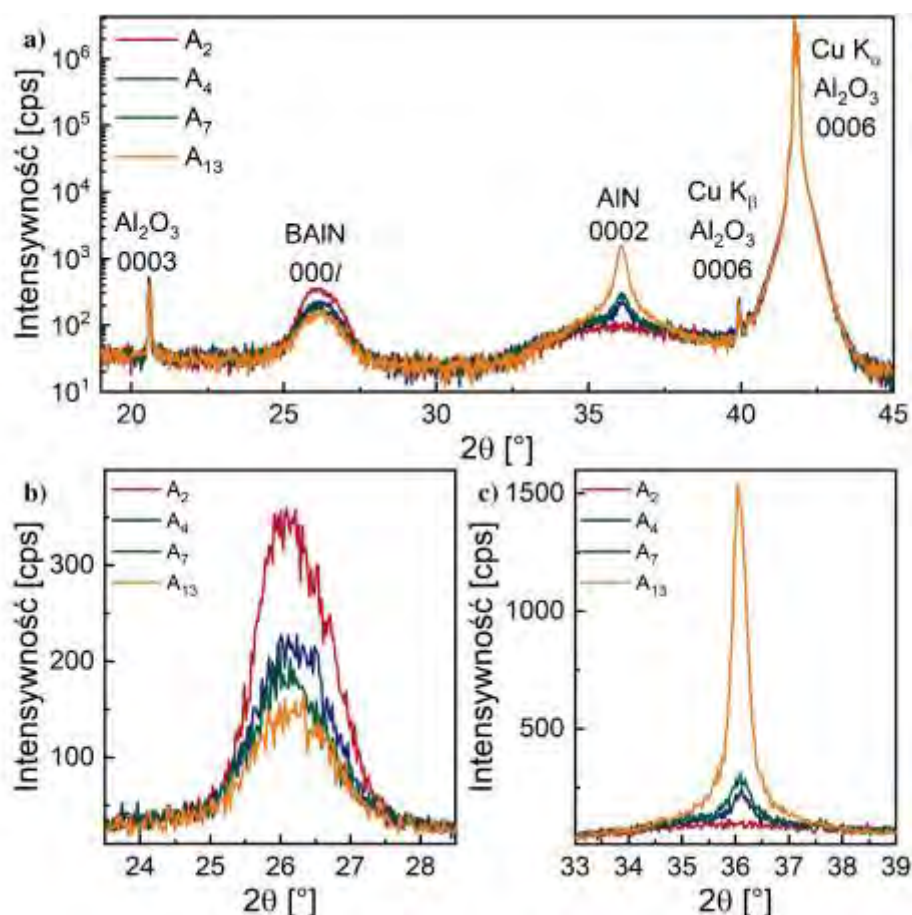
Skład materiału określiliśmy na podstawie mapowania przy użyciu spektroskopii dyspersji energii promieniowania X wykonanego na przekrojach warstw w trybie obrazowania STEM. Jak można zauważyć na Rys. 7.11e)-h), w obszarze odpowiadającym warstwie BAIN obserwujemy nadmiar sygnału glinu na tle monotonicznego sygnału pochodzącego od podłoża Al_2O_3 . Po odjęciu wkładu tła wyznaczyliśmy zawartość glinu, która koreluje z ilością TMAI w fazie gazowej podczas wzrostu. Na podstawie analizy EDX oszacowaliśmy zawartość glinu w materiale: poniżej 0,03% dla A_2 , 0,12% dla A_4 , 0,18% dla A_7 oraz 0,55% dla A_{13} . Przyjmując, że atomy glinu wbudowują się w sieć krystaliczną w miejsce boru, wnioskujemy o stężeniu azotu równym 50 %at. W konsekwencji skład $\text{B}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ mieści się w zakresie od $x < 0,06\%$ do $x = 1,1\%$. Porównując stosunek ilości prekursorów metaloorganicznych w fazie gazowej do otrzymanego składu pierwiastkowego finalnego materiału, wnioskujemy o niskiej efektywności wbudowywania glinu, wynoszącej jedynie 3-8%.

Niezależnie od pomiarów STEM-EDX, w celu wyznaczenia zawartości glinu w otrzymanych próbkach, przeprowadziliśmy również pomiary spektrometrii mas jonów wtórnych. Ze względu na to, że nie posiadaliśmy wzorca, przyjęliśmy, że wartość uzyskana metodą EDX dla próbki A_7 jest reprezentatywna również dla pomiaru SIMS. Pozwoliło nam to oszacować efektywność rozpraszania jonów Al^+ podczas trawienia próbki. Próbkę A_7 wybraliśmy ze względu na wyraźny sygnał EDX oraz względnie gładki profil SIMS w porównaniu z próbką Al_{13} , dla której sygnał EDX jest silniejszy, lecz profil

SIMS bardziej poszarpany. Poszarpany kształt krzywej zaobserwowany dla A_{13} oraz A_2 może wynikać z ładowania się izolującej próbki pod wpływem bombardowania ich jonami. Następnie przeliczyliśmy dla pozostałych próbek sygnał jonów Al^+ na ułamek atomowy. Wyniki przedstawiamy na Rys. 7.11i)-l). Widoczne plateau przy poziomie około 0,35% składu atomowego wynika z nasycenia detektora i jego nieliniowej odpowiedzi, co uniemożliwia wiarygodne śledzenie zawartości glinu powyżej tej wartości. Wartości zawartości glinu uzyskane metodą SIMS różnią się od wyników EDX, co jest konsekwencją pracy w zakresie bardzo niskich koncentracjach. Mimo to obserwowane trendy pozostają zgodne. Na podstawie SIMS oszacowaliśmy zawartość glinu na poziomie: 0,005% dla A_2 , 0,026% dla A_4 , 0,18% dla A_7 oraz 0,21% dla A_{13} . Przyjmując analogiczne założenia jak w analizie EDX, otrzymujemy zakres składu materiału od $x = 0,01\%$ do $x = 0,42\%$, przy efektywności wbudowywania się glinu w sieć krystaliczną na poziomie 0,5-5%.

Obie zastosowane techniki eksperymentalne charakteryzują się różną czułością detekcji w analizowanym zakresie składów atomowych. Ponadto uzyskane wyniki są ze sobą powiązane, ponieważ wartość wyznaczona dla jednej próbki jedną metodą została wykorzystana do kalibracji wyników pozostałych próbek dla drugiej metody. W konsekwencji jednoznaczne określenie dokładnego składu naszych próbek jest utrudnione. Niemniej jednak jednoznacznie wynika, że badane materiały znajdują się w zakresie bardzo niskich koncentracji glinu, które nie przekraczają 1%.

W dalszym kroku przeprowadziliśmy badania struktury krystalicznej otrzymanego materiału. Na Rys. 7.12a) przedstawiamy skany dyfrakcji rentgenowskiej $2\theta/\omega$ zarejestrowane dla wszystkich badanych próbek. Piki przy $20,5^\circ$, 40° (linia $CuK\beta$) oraz $41,75^\circ$ (linia $CuK\alpha$) odpowiadają dyfrakcji rentgenowskiej na płaszczyznach (0003) i (0006) podłoża Al_2O_3 . Na Rys. 7.12b), c) pokazujemy powiększenie obszaru w okolicach 26° oraz 36° , odpowiadających odpowiednio odbiciom od płaszczyzn (0001) w warstwowym BAIN oraz wurcytowym AlN.



Rys. 7.12 Skany $2\theta/\omega$ dyfrakcji rentgenowskiej dla badanych próbek: a) skan w szerokim zakresie kątów 2θ (skala półlogarytmiczna), b) zbliżenie na pik związany z warstwowym BAIN oraz c) zbliżenie na pik związany z wurcytowym AlN. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

Do piku dyfrakcyjnego dla warstwowego BAIN dopasowaliśmy krzywe Gaussa. Wartości dopasowanych parametrów krzywych przedstawiamy w Tab. 7.3. Należy zauważyć, że pik (0001) BAIN dla próbki A₂ ma charakter asymetryczny, dlatego dopasowaliśmy do niego dwie krzywe Gaussa, odpowiadające jego dwóm składowym. Składowe te pochodzą od fazy turbostratycznej (mniejsze wartości kątów) oraz lepiej ułożonej (większe wartości kątów). W dalszej analizie koncentrujemy się wyłącznie na części o lepszym ułożeniu krystalicznym.

Dane zestawione w Tab. 7.3 nie wskazują na istotne zmiany między poszczególnymi warstwami BAIN dla położenia piku $2\theta_B$ ani jego szerokości połówkowej. Oznacza to, że stała sieci w kierunku c jest porównywalna dla wszystkich próbek i wynosi $\sim 3,41$ Å. Podobne są również grubości tych krystalitów, na co wskazuje podobna szerokość pików. Jediną monotoniczną zależność obserwujemy dla amplitudy piku dyfrakcyjnego, co

wskazuje, że wraz ze wzrostem przepływu TMAI zwiększa się zdeorientowanie płaszczyzn krystalicznych (000/).

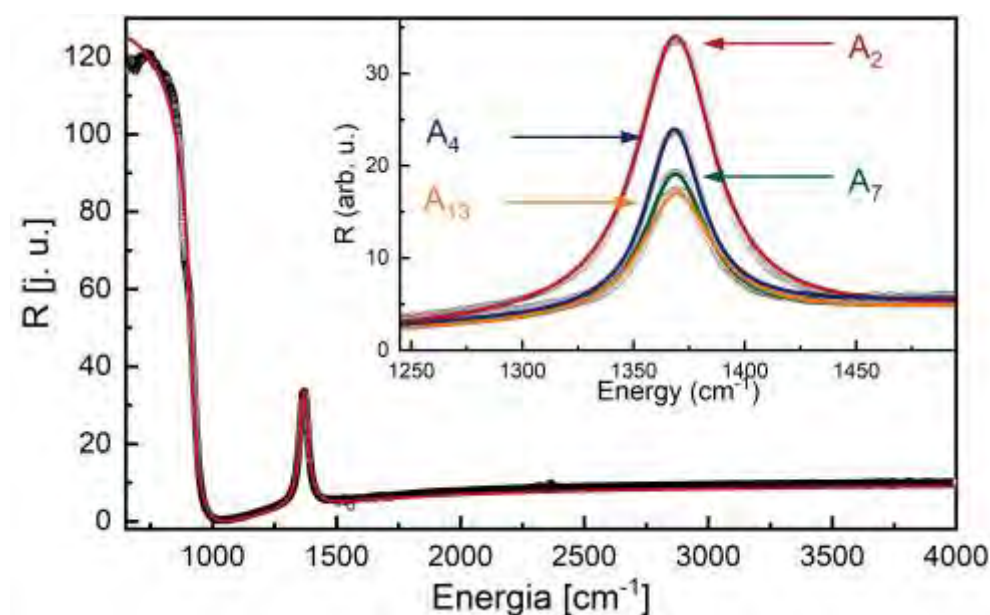
Tab. 7.3 Dopasowane parametry krzywych Gaussa dla pików (000/) BAlN. Dla próbki A₂ zostały dopasowane dwie krzywe, wskazując na obecność dwóch faz o różnym stopniu zdeorientowania. Wartości w nawiasach wskazują na niepewności. Tabela została przygotowana na podstawie [549].

Próbka	amplituda [cps]	2θ _B [°]	FWHM [°]
A ₂	7,0(6)	25,84(1)	0,51(4)
	28,2(5)	26,18(8)	1,28(1)
A ₄	18,5(2)	26,13(7)	1,29(1)
A ₇	15,0(2)	26,07(9)	1,31(2)
A ₁₃	11,4(2)	26,12(3)	1,36(2)

Sygnał związany z AlN przy 36° składa się z bardzo szerokiego pików, podobnego dla wszystkich próbek hodowanych metodą MOVPE na szafirze oraz węższej składowej o zmiennej intensywności. Wymienione składowe mają odmienne pochodzenie. Szeroki komponent związany jest z cienką warstwą AlN:O powstałą nieintencjonalnie na interfejsie BAlN-szafir na początkowym etapie wzrostu. Potwierdzają to wyniki HRTEM przedstawione na Rys. 7.11a)-d). Jednocześnie, na podstawie wzrostu intensywności wąskiej składowej wraz ze zwiększaniem przepływu TMAI możemy wnioskować o formowaniu się krystalitów wurcytowego AlN w badanych próbkach. Nie wydają się one jednak wpływać na strukturę krystaliczną BAlN, ponieważ nie obserwujemy korelacji pomiędzy intensywnością wąskiego pików przy 36° a wartościami 2θ_B i FWHM zestawionymi w Tab. 7.3 dla BAlN.

Na Rys. 7.13 przedstawiamy przykładowe widma odbicia fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni uzyskane dla badanych próbek. Pik obserwowany w okolicy 1368 cm⁻¹ odpowiada modowi drgań E_{1u} charakterystycznemu dla hBN [349]. Jego obecność stanowi bezpośredni dowód na występowanie wiązań typu sp² w analizowanych warstwach. Wysokie odbicie poniżej 1000 cm⁻¹ wynika z obecności podłoża szafirowego. Słabo widoczne, wąskie piki w okolicach 1550 cm⁻¹, 2300 cm⁻¹ oraz

3500 cm^{-1} odpowiadają przejściom w gazach atmosferycznych obecnych podczas



Rys. 7.13 Widmo odbicia fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni dla próbki A_2 z najmniejszym przepływem TMAI (czarne kółka). Czerwona linia przedstawia dopasowaną krzywą. Wstawka przedstawia zbliżenie na pik związany z modem E_{1u} dla warstwowego BAIN. Czarne kółka reprezentują zmierzone widma, podczas gdy linie są dopasowanymi krzywymi dla próbek: czerwona dla A_2 , niebieska dla A_4 , zielona dla A_7 , pomarańczowa dla A_{13} . Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

pomiaru. W celu ilościowej analizy widm FTIR zastosowaliśmy tę samą metodę symulacji widm, co w poprzednich częściach W Tab. 7.4 zestawiamy najlepsze parametry dopasowania, wyznaczone jako średnia z pięciu punktów pomiarowych dla każdej próbki.

Tab. 7.4 Średnie wartości dopasowanych parametrów analizy FTIR dla pięciu odległych od siebie o około 5 mm punktów pomiarowych dla każdej z analizowanych próbek. Wartości w nawiasach wskazują na niepewności. Tabela została przygotowana na podstawie [549].

Próbka	$\omega_{\text{BAIN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\gamma_{\text{BAIN}} [\text{cm}^{-1}]$	$d_{\text{BAIN}} [\text{nm}]$
A_2	1368,9(5)	24,5(1)	18,6(5)
A_4	1368,0(3)	22,1(2)	9,1(4)
A_7	1368,7(2)	26,5(6)	9,8(3)
A_{13}	1369,3(2)	30,1(5)	10,1(3)

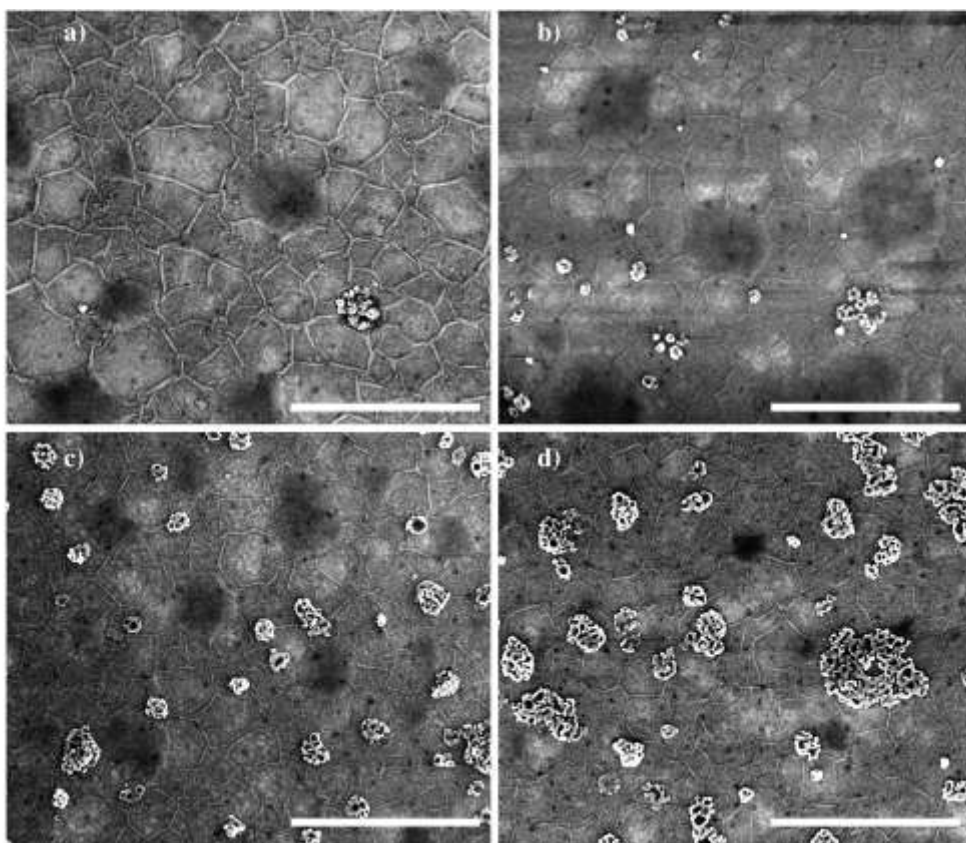
Dla próbek A_4 , A_7 oraz A_{13} parametry dopasowania zmieniają się monotonicznie. Wzrost przepływu TMAI prowadzi do zwiększenia energii fononu oraz poszerzenia piku, co wskazuje na wprowadzanie niejednorodnych naprężeń ściskających w warstwie.

Zmiany ω_{BAIN} ($\sim 0,63 \text{ cm}^{-1}$ pomiędzy kolejnymi próbkami) oraz γ_{BAIN} ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) są znaczące z punktu widzenia analizy FTIR. Wyraźnie odmienny trend obserwujemy natomiast dla grubości warstwy. Czterokrotny wzrost ilości TMAI (próbki A_4 i A_{13}) skutkuje zwiększeniem grubości jedynie o około 1 nm, co odpowiada zwiększeniu prędkości wzrostu o mniej niż 0,02 nm/min.

Próbka A_2 wyraźnie odbiega od tego trendu. Najbardziej prawdopodobną przyczyną jest zmiana czasu trwania pary pulsów TMAI-NH₃, która była konieczna do uzyskania stosunku TMAI/III równego 2%. Doprowadziło to do około dwukrotnego zwiększenia szybkości wzrostu w porównaniu z próbką A_4 , co znajduje odzwierciedlenie w podwojonej grubości warstwy. Wynik ten jest spójny z faktem, że stosunek TMAI/III dla próbki A_2 był dwukrotnie mniejszy niż dla A_4 , co sprzyjało zwiększeniu tempa syntezy materiału. Jednocześnie liczba pulsów TEB została zwiększona o około 33% w celu zachowania takiego samego całkowitego czasu wzrostu dla wszystkich próbek. Wskazuje to, że dla szybkości wzrostu kluczowa jest konkurencja pomiędzy impulsami TEB-NH₃ oraz TMAI-NH₃, a nie sama liczba impulsów TEB w procesie. Obserwacja ta jest również spójna z naszymi wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi zmiany efektywności wbudowywania się glinu w zależności od sekwencji pulsów i odpowiedniego wprowadzania ich w czasie.

Na Rys. 7.14 przedstawiamy morfologię badanych próbek. Dla każdej z nich obserwujemy charakterystyczny wzór zmarszczek. Struktury te powstają podczas chłodzenia materiału po procesie wzrostu i są wynikiem relaksacji naprężeń wywołanych różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża [350,353]. Ze względu na mechanizm ich formowania obecność zmarszczek stanowi dowód ciągłości epitaksjalnej warstwy BAlN. Najbardziej wyraźne zmarszczki obserwujemy dla próbki A_2 , co wynika z jej znacznie większej grubości. Ciemniejsze, koliste obszary widoczne na obrazach odpowiadają bąblom zawierającym wodór. Powstają one podczas obrazowania SEM w wyniku radiolizy wody obecnej na granicy międzyfazowej pod

wpływem wiązki elektronowej [361]. Rozmiar krystalicznych obiektów na powierzchni

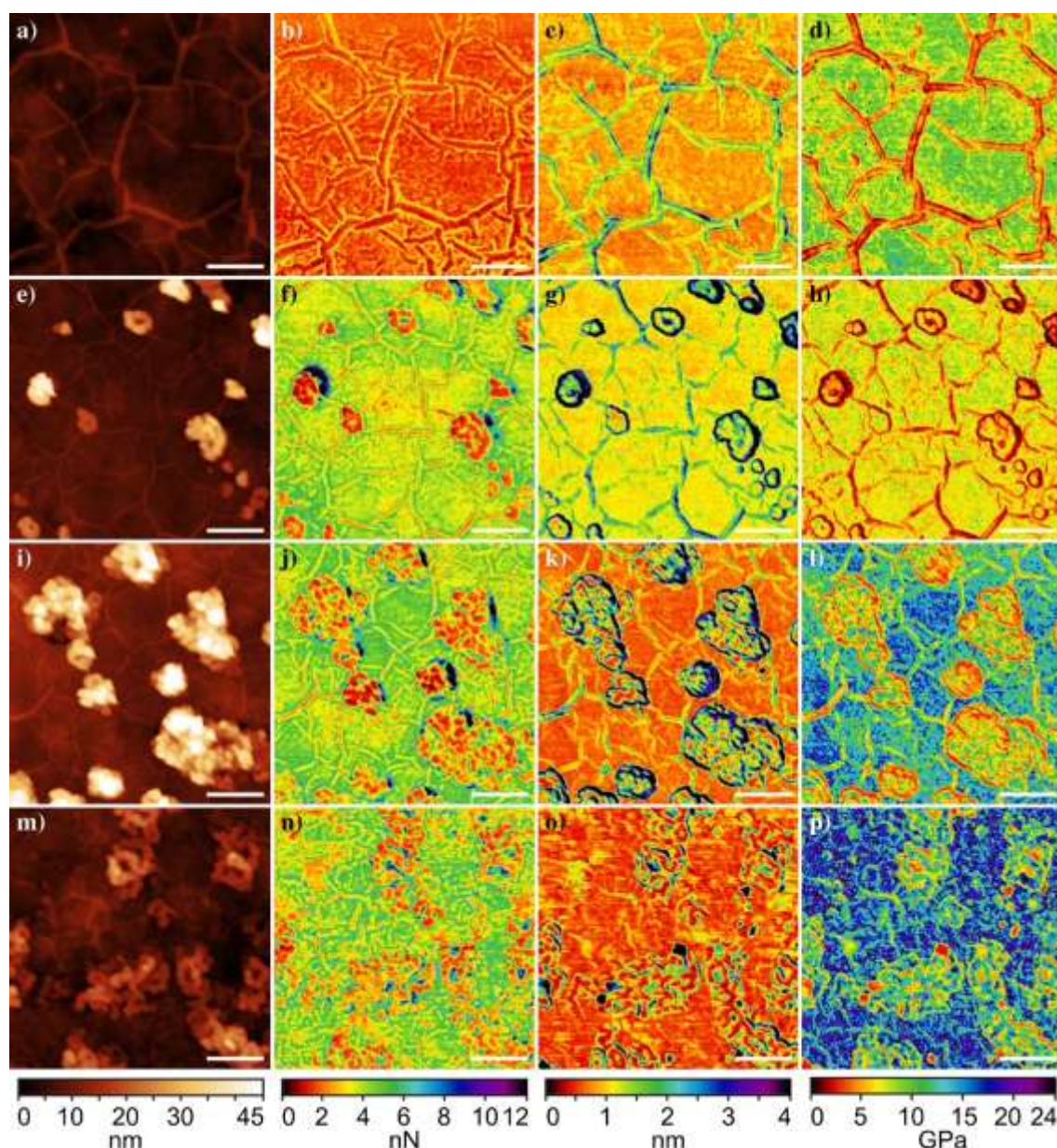


Rys. 7.14 Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej powierzchni próbek: a) A₂, b) A₄, c) A₇, d) A₁₃. Pasek skali odpowiada odległości 1 μm dla każdego z obrazów. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

warstwy koreluje z ilością TMAI stosowaną w procesie wzrostu. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej, w których dla próbek A₄, A₇ oraz A₁₃ występuje wąski pik dyfrakcyjny przypisywany AlN.

W celu dokładniejszej charakteryzacji trójwymiarowych obiektów krystalicznych obecnych na powierzchni próbek, wykonaliśmy dodatkowe pomiary przy użyciu ilościowej nanomechaniki metodą PeakForce. Topografia próbek przedstawiona na Rys. 7.15a), e), i), m) jest zgodna z wynikami skaningowej mikroskopii elektronowej. Na wszystkich próbkach obserwujemy zmarszczki charakterystyczne dla warstw epitaksjalnych. Liczba oraz rozmiar obiektów na powierzchni warstwy BAIN zwiększają się wraz ze wzrostem przepływu TMAI użytego w procesie wzrostu, przy czym ich kształty stają się coraz bardziej złożone dla próbek otrzymywanych przy wyższych

przepływach tego prekursora. Zarówno zmarszczki, jak i obiekty trójwymiarowe na



Rys. 7.15 Obrazy ilościowej nanomechaniki metodą PeakForce. W rzędach przedstawione są wyniki dla kolejnych próbek a)-d) A₂, e)-h) A₄, k)-l) A₇, m)-p) A₁₃. Z kolei kolumny przedstawiają wyniki z kolejnych kanałów pomiarowych a), e), i), m) topografia, b), f), j), n) adhezja, c), g), k), o) deformacja, d), h), l), p) moduł Younga. Pasek skali dla każdego z obrazów odpowiada 200 nm. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

powierzchni są widoczne również na pozostałych panelach Rys. 7.15, przedstawiających mapy adhezji, deformacji oraz modułu sprężystości materiału. Obserwowany w obrazach AFM kontrast pomiędzy płaską warstwą BAIN a obiektami na jej powierzchni wskazuje na obecność dwóch różnych typów materiału.

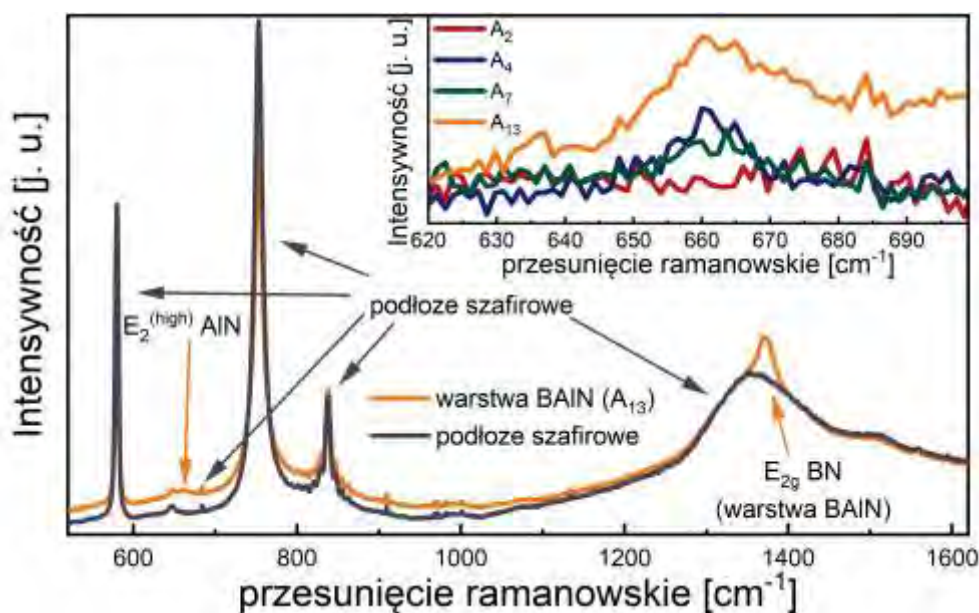
W celu ułatwienia porównania właściwości warstwy BAlN oraz krystalicznych obiektów powierzchniowych wyznaczyliśmy średnie wartości adhezji, deformacji oraz modułu Younga, które przedstawiamy w Tab. 7.5. Bezwzględne wartości tych wielkości różnią się pomiędzy próbkami, jednak widoczne są pewne ogólne tendencje. Warstwa BAlN wykazuje większą adhezję niż krystality, co można wiązać z odmiennym charakterem wiązań atomów powierzchniowych. Wartości modułu Younga wskazują natomiast, że warstwa BAlN jest bardziej sztywna niż obiekty obecne na jej powierzchni. Jednocześnie oba typy struktur ulegają porównywalnej deformacji pod wpływem sondy AFM.

Tab. 7.5 Średnie wartości wysokości krystalitów, adhezji, deformacji i modułu sztywności warstw BAlN i krystalitów obecnych na powierzchni badanych próbek A₂-A₁₃. Tabela została przygotowana na podstawie [549].

Próbka	A ₂	A ₄	A ₇	A ₁₃
wysokość krystalitów [nm]	-	21	27)	18
adhezja warstwy BAlN [nN]	1,49	3,89	4,31	2,98
adhezja krystalitów [nN]	1,24	1,63	1,76	1,24
deformacja warstwy BAlN [nm]	0,66	1,00	0,60	0,52
deformacja krystalitów [nm]	1,38	1,10	0,62	0,42
moduł sztywności warstwy BAlN [GPa]	8,8	7,1	13,0	14,9
moduł sztywności krystalitów [GPa]	3,9	6,0	8,0	10,1

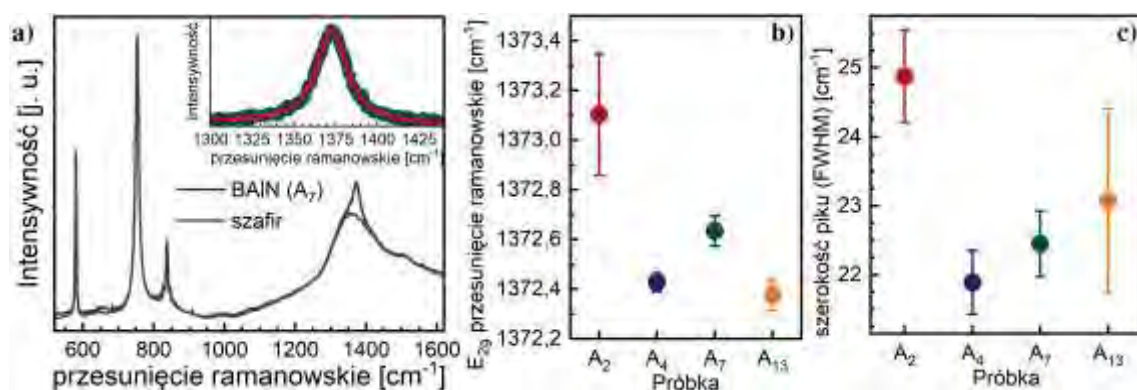
W celu dalszej charakteryzacji, wykonaliśmy pomiary spektroskopii ramanowskiej przy użyciu lasera o długości fali 785 nm. Aby rozdzielić sygnał pochodzący od warstwy oraz ten pochodzący od podłoża, w każdym punkcie pomiarowym wykonywaliśmy dwa pomiary. Pierwszy z nich był wykonywany ze skupieniem wiązki światła na powierzchni próbki, podczas gdy drugi 20 μm poniżej, tj. z wiązką zogniskowaną wewnątrz podłoża. Następnie odejmowaliśmy jeden sygnał od drugiego, otrzymując widmo dla materiału epitaksjalnego. Na Rys. 7.16 przedstawiamy przykładowe widmo ramanowskie dla próbki A₁₃ oraz widmo podłoża szafirowego zarejestrowane w tym samym miejscu. Jak

widać, piki związane z szafirom nakładają się na piki pochodzące od warstwy BAlN.



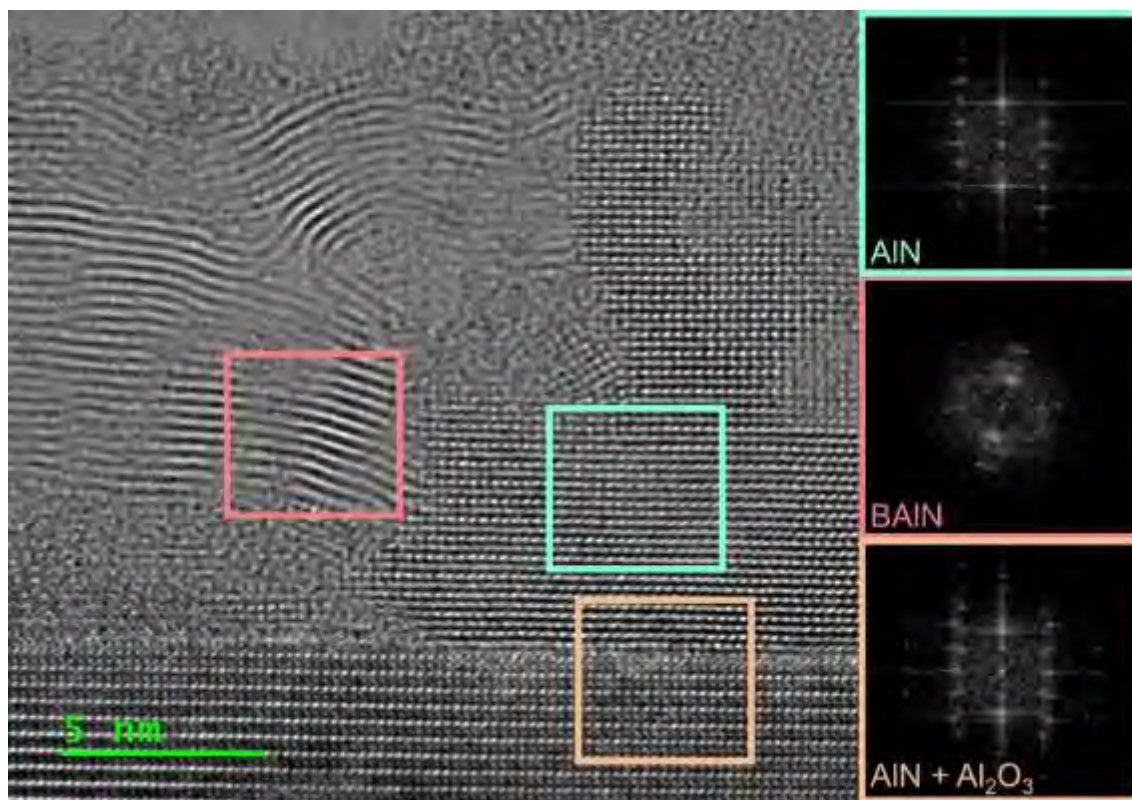
Rys. 7.16 Przykładowe widmo ramanowskie otrzymane dla próbki A_{13} z największym stosunkiem TMAI:III (pomarańczowa krzywa). Widmo otrzymane w tym samym punkcie, ale przy skupieniu wiązki laserowej wewnątrz podłoża szafirowego, jest oznaczone szarą krzywą. Wstawka przedstawia zbliżenie na zakres spektralny związany z modelem E_2^{high} w azotku glinu dla próbek: A_2 (czerwona krzywa), A_4 (niebieska krzywa), A_7 (zielona krzywa), A_{13} (pomarańczowa krzywa). Dla widm we wstawce zostało odjęte widmo podłoża szafirowego. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

Porównanie obu widm pozwala jednak wyróżnić dwa charakterystyczne piki związane z warstwą BAlN: odpowiadające modowi fononowemu E_{2g} w BN ($\sim 1366 \text{ cm}^{-1}$) [350] oraz modowi E_2^{high} w AIN ($\sim 660 \text{ cm}^{-1}$) [570]. Obecność modu charakterystycznego dla AIN (materiał o wiązaniach sp^3) nie powinna występować w przypadku BAlN (materiał o wiązaniach sp^2). Sygnał ten można jednak wyjaśnić obecnością krystalicznych obiektów obserwowanych w obrazach SEM (Rys. 7.14) oraz AFM (Rys. 7.15). Zbliżenie na zakres spektralny związany z omawianym modelem drgań AIN przedstawiamy we wstawce do Rys. 7.16. Po odjęciu sygnału podłoża szafirowego od widma BAlN pik związany z AIN staje się wyraźnie widoczny. Jego intensywność koreluje z ilością TMAI użytego w procesie wzrostu. Im większy był przepływ TMAI, tym większa jest intensywność piku. Zależność ta jest zgodna z obserwacjami morfologii powierzchni próbki (SEM, AFM), gdzie wraz ze wzrostem ilości TMAI rośnie liczba krystalitów, oraz z wynikami XRD (Rys. 7.12).



Rys. 7.17 Analiza modu ramanowskiego E_{2g} w BAIN. a) Przykładowe widmo dla próbki A₇ (zielona krzywa) i podłoża szafirowego otrzymanego poprzez zogniskowanie wiązki lasera 20 μm poniżej powierzchni próbki (szara krzywa). Wstawka przedstawia pik dla BAIN po odjęciu tła od podłoża (zielone kropki) wraz z dopasowaną krzywą Lorentza (czerwona krzywa). Średnia ważona i jej odchylenie standardowe z dopasowanych parametrów dla piksu E_{2g} w zmierzonych punktach pomiarowych: b) położenia piksu, c) szerokość piksu. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

W celu analizy modu E_{2g} w BAIN przeprowadziliśmy dopasowanie przy użyciu krzywej Lorentza. Na Rys. 7.17a) przedstawiamy reprezentatywne widmo dla próbki A₇. Podobnie jak w poprzednich analizach, od widma w dalszej kolejności odjęliśmy sygnał podłoża szafirowego, zarejestrowany 20 μm poniżej powierzchni próbki. Pozwoliło to wyodrębnić sygnał pochodzący od warstwy BAIN, do którego następnie dopasowaliśmy krzywą Lorentza. Na tej podstawie wyznaczyliśmy energię modu E_{2g} oraz szerokość piksu (FWHM). Wartości energii modu uzyskane z pomiarów ramanowskich są wyższe niż te wyznaczone na podstawie analizy wyników FTIR (Tab. 7.4), natomiast wartości FWHM są mniejsze. Różnice te najprawdopodobniej wynikają z odmiennych metod odejmowania tła. W przypadku FTIR modelowane jest całe widmo, co pozwala uzyskać informacje o materiale bez dodatkowej obróbki danych. Pomimo tych różnic obie techniki wykazują spójne trendy zmian FWHM dla próbek A₄, A₇ oraz A₁₃. Zależność położenia piksu w przypadku danych ramanowskich jest natomiast mniej jednoznaczna. Warto podkreślić, że podobnie jak dla wyników FTIR próbka A₂ wykazuje wyraźnie odmienne zachowanie w porównaniu z pozostałymi próbkami, co omawialiśmy już w poprzednich akapitach.

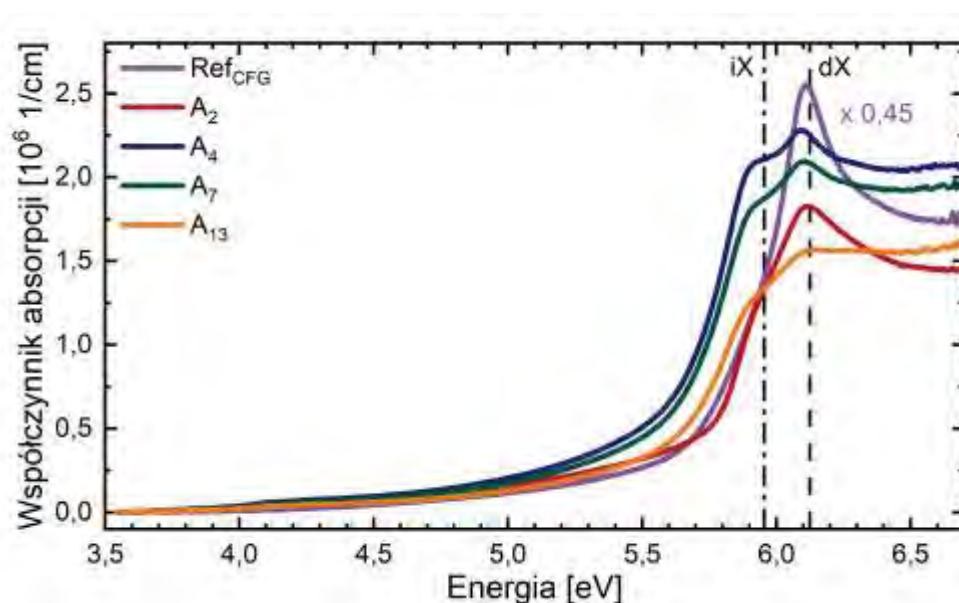


Rys. 7.18 Wynik wysokorozdzielczej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej otrzymany dla próbki A₁₃ w pobliżu obiektu krystalicznego. Kolejne panele po prawej stronie przedstawiają wynik szybkiej transformaty Fouriera wykonanej w obszarach zaznaczonych przez ramki odpowiedniego koloru na obrazie HRTEM. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

Ostatnim wykonanym przez nas pomiarem służącym identyfikacji krystalicznych obiektów na powierzchni jest wysokorozdzielcza, transmisyjna mikroskopia elektronowa. Jak można zauważyć na Rys. 7.18, krystaliczne obiekty obserwowane w SEM i AFM charakteryzują się odmienną strukturą krystaliczną względem warstwy BAlN. W związku z tym są one łatwe do rozróżnienia w HRTEM. Zidentyfikowaną strukturę wurcytu potwierdza również wykonana szybka transformata Fouriera. Otrzymany układ prążków otrzymany na obszarach związanych z podłożem i obiektem krystalicznym jest charakterystyczny dla Al₂O₃ oraz AlN.

Wszystkie przytoczone w ostatnich akapitach wyniki jednoznacznie wskazują, że na otrzymanych warstwach BAlN występują również wytrącenia krystalicznego AlN o strukturze wurcytu z wiązaniami sp^3 . Jednocześnie obecność tych wytrąceń wskazuje na ogromne wyzwanie technologiczne w kontekście wbudowywania się glinu w strukturę warstwowego azotku boru. Wynika to z faktu, że azotek boru i azotek glinu występują

naturalnie w istotnie różnych najstabilniejszych odmianach alotropowych. Dodatkowo, tworzenie się klastrów AlN może budzić wątpliwości związanych z interpretacją otrzymanych w ramach tych badań wyników. To właśnie dlatego poświęciliśmy tak dużo uwagi, na dokładną identyfikację i charakteryzację tych struktur. Dzięki temu podczas pomiarów STEM-EDX zwróciliśmy szczególną uwagę, aby mapowany obszar, na podstawie którego określiliśmy skład pierwiastkowy materiału, był wolny od wytrąceń sp^3 AlN i zawierał jedynie sp^2 BAlN.



Rys. 7.19 Widma współczynnika absorpcji dla badanych próbek. Fioletowa krzywa jest związana z referencyjnym widmem dla próbki bez glinu (Ref_{CFG}). Dla przejrzystości widmo zostało przemnożone przez czynnik 0,45. Niepewność widm jest na poziomie $0,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Przerywane linie wskazują na energie prostej dX oraz skośnej iX przerwy energetycznej w azotku boru. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

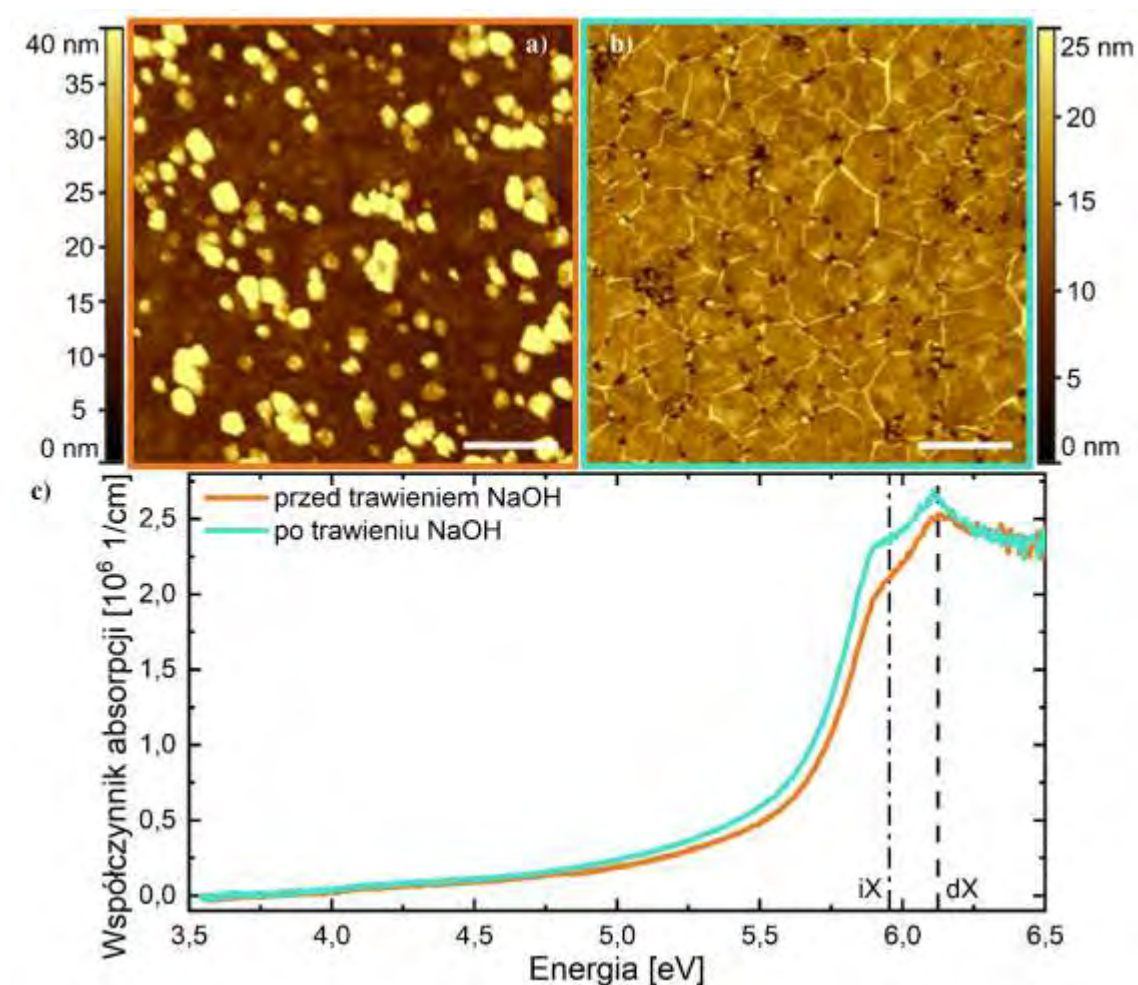
Podobnie jak wcześniej, własności optyczne w DUV dla badanych próbek charakteryzujemy na podstawie spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS. W celu wyznaczenia współczynnika absorpcji na podstawie zmierzonej absorbancji odjęliśmy widmo absorbancji uzyskane dla czystego podłoża szafirowego. Do obliczeń wykorzystaliśmy grubość warstwy d_{BAlN} wyznaczoną na podstawie danych z Tab. 7.4. Otrzymane wartości d_{BAlN} są zgodne z grubością warstw obserwowaną w obrazach HRTEM (Rys. 7.11). Należy przy tym podkreślić, że w pomiarach FTIR grubość była uśredniana na znacznie większym obszarze niż w przypadku obrazów HRTEM. Z tego

powodu uznajemy ją za najlepsze przybliżenie średniej grubości warstwy wykorzystywanej do interpretacji widm absorpcji.

Widma współczynnika absorpcji dla badanych próbek przedstawiamy na Rys. 7.19. Widmo dla referencyjnej próbki epitaksjalnego azotku boru bez dodatku glinu wyznaczyliśmy w analogiczny sposób. Użyta próbka referencyjna to omawiana wcześniej Ref_{CFG}. Dla wszystkich próbek współczynnik absorpcji jest rzędu $\alpha = 2 \times 10^6$ 1/cm, co stanowi wartość około dwukrotnie wyższą niż te raportowane wcześniej dla azotku boru [374,571,572]. Najprawdopodobniej wynika to ze stosunkowo wysokiej jakości krystalicznej otrzymanego materiału. W przeciwieństwie do próbki referencyjnej, próbki zawierające glin wykazują dwa dobrze rozdzielone piki. We wcześniejszych badaniach obserwowano jedynie przesunięcie pojedynczego maksimum, któremu towarzyszyło jego poszerzenie związane z pogorszeniem jakości materiału [548]. W przypadku naszych próbek energie obu pików są zbliżone do wartości odpowiadających przejściom międzypasmowym w azotku boru. Oznaczyliśmy je przerywanymi liniami na Rys. 7.19 i odpowiadają odpowiednio przerwie skośnej (5,955 eV [66]) oraz przerwie prostej (6,125 eV [357,358]) w azotku boru. W zależności od przepływu TMAI możliwa jest modyfikacja zarówno intensywności tych pików, jak i ich wzajemnego stosunku. Zależność ta nie wykazuje jednak jednoznacznej korelacji ani z ilością TMAI w procesie wzrostu, ani z zawartością glinu w warstwie BAIN.

Pik o niższej energii, nieobecny w próbce referencyjnej, mógłby zostać przypisany krystalicznym obiektom obserwowanym w obrazach SEM i AFM (Rys. 7.14 i Rys. 7.15). Jednak jego intensywność nie skaluje się z liczbą tych obiektów na powierzchni warstwy. Ponadto, jak wcześniej pokazaliśmy, krystality te odpowiadają wytrąceniom AlN o wiązaniach sp^3 , dla których przerwa energetyczna wynosi około 6,2 eV [227]. Ewentualne tworzenie stopu wurcytowego AlN (wAlN) z borem prowadziłoby do dalszego zwiększenia szerokości przerwy energetycznej, ponieważ wurcytowy BN (wBN) jest materiałem o jeszcze większej przerwie energetycznej [256]. W konsekwencji

sygnał związany z AlN powinien pojawiać się przy wyższych, a nie niższych energiach w porównaniu z maksimum dla czystego BN.



Rys. 7.20 Wpływ trawienia przy użyciu NaOH na własności próbki A₁₃. Obraz topografii próbki a) przed i b) po trawieniu. Pasek skali odpowiada 1 μm. c) Widma dla tej samej próbki zarejestrowane przed i po trawieniu. Przerwane linie wskazują na energie przerwy prostej dX i skośnej iX w czystym azotku boru. Rysunek został przygotowany na podstawie [549].

Aby jednoznacznie wykluczyć wpływ krystalicznych obiektów, usunęliśmy je poprzez trawienie w roztworze NaOH, który selektywnie rozpuszcza AlN i nie uszkadzając warstwy BAlN. Do tego eksperymentu wybraliśmy próbkę A₁₃, ponieważ zawiera ona największą liczbę wytrąceń krystalicznych. Zatem dla tej próbki najłatwiej będzie zaobserwować istotne zmiany. Trawienie wykonaliśmy poprzez nakroplenie na powierzchnię próbki roztworu wodorotlenku sodu o pH = 13, a następnie po upływie 60 minut obficie obmyliśmy próbkę wodą dejonizowaną. Jak można zauważyć, porównując Rys. 7.20a), b), w wyniku trawienia zostały usunięte krystality AlN bez uszkadzania

warstwy BAlN. Przed trawieniem obiekty 3D zajmowały na próbce około 27%, podczas gdy po trafieniu pozostałe ciemne kropki zajmują jedynie 5% powierzchni obrazu. To jednocześnie sugeruje, że rozmiary krystalitów w kierunku lateralnym zwiększają się wraz z ich grubością. Co najważniejsze, mimo zniknięcia klastrów AlN struktura dwóch pików w widmie absorpcji (Rys. 7.20c)) została zachowana. Co więcej, piki zarejestrowane na próbce po trawieniu charakteryzują się mniejszą szerokością pików. Efekt ten wynika najprawdopodobniej ze zmniejszenia niejednorodnych naprężeń wynikających z obecności wrośniętych w warstwę krystalitów AlN. Po procesie trawienia nie zaobserwowaliśmy zmian w widmie w zakresie energii odpowiadającym przerwie energetycznej w AlN (6,2 eV). Efekt ten może wynikać z faktu istotnie niższego współczynnika absorpcji dla AlN, który wynosi około 2×10^5 1/cm [227,573]. Przeprowadzony eksperyment z trawieniem przy użyciu NaOH potwierdził, że obserwowanie dwóch pików w widmach absorpcji dla warstw BAlN nie wynika z krystalicznych obiektów obserwowanych w SEM, AFM, HRTEM, lecz jest immanentną cechą warstwowego BAlN.

Jak pokazaliśmy na Rys. 7.12b) oraz w Tab. 7.3, pik dyfrakcyjny obserwowany jest przy kątach niższych niż oczekiwane dla płaszczyzny (000/) BN ($26,764^\circ$ [574]). Wskazuje to na zwiększoną wartość stałej sieci w kierunku c. Jednocześnie położenie pików nie zmienia się istotnie pomiędzy próbkami, co pozostaje w sprzeczności z wynikami przedstawionymi w pracy [548], gdzie zaobserwowano przesunięcie pików w kierunku większych kątów wraz ze wzrostem przepływu TMAI. Zgodnie z obliczeniami DFT przedstawionymi w [575], tworzenie stopów BN glinem powinno prowadzić do zmniejszenia stałej sieci w kierunku c, ponieważ heksagonalny azotek glinu charakteryzuje się mniejszą jej wartością. Wnioskujemy zatem, że brak idealnie uporządkowanej fazy heksagonalnej powoduje, iż dominującym czynnikiem wpływającym na położenie pików XRD w naszych próbkach są losowe rotacje kolejnych warstw atomowych, prowadzące do bardziej turbostratycznego charakteru materiału. W takim przypadku zmiany położenia pików wynikające z niewielkiej zawartości Al

można traktować jako poprawkę wyższego rzędu. Hipotezę tę wspiera fakt, że wszystkie próbki były otrzymywane w identycznych warunkach wzrostu.

Kolejną wyraźną cechą widoczną na Rys. 7.12c) jest pik przy około 36° , którego intensywność rośnie wraz ze zwiększaniem przepływu TMAI. Położenie tego piku jest zgodne z dyfrakcją na płaszczyznach (0002) w AlN o strukturze wurcytu [576]. To wskazuje na tworzenie się krystalitów w AlN o wiązaniach sp^3 , których liczba rośnie wraz z ilością TMAI. Obecność tego dodatkowego piku stanowi dowód separacji fazowej pomiędzy warstwowym BAlN o wiązaniach sp^2 a krystalicznym w AlN o wiązaniach sp^3 . Wniosek ten jest dodatkowo wsparty wynikami SEM (Rys. 7.14), AFM (Rys. 7.15) obserwacją w spektroskopii ramanowskiej modu E_2^{high} charakterystycznego dla w AlN (Rys. 7.16) oraz obecnością wytrąceń o strukturze wurcytu w obrazach HRTEM (Rys. 7.18). Liczba i rozmiar krystalicznych obiektów rosną wraz z ilością TMAI, co stanowi silną przesłankę bardzo ograniczonej rozpuszczalności glinu w azotku boru w warunkach zastosowanych podczas wzrostu (1300°C , 400 mbar). Pomimo tego, dzięki analizie STEM z mapowaniem przy użyciu EDX oraz pomiarom SIMS byliśmy w stanie wyznaczyć zawartość glinu w warstwach $B_{1-x}Al_xN$ ($x < 1\%$). Porównując ilość TMAI w fazie gazowej z końcowym składem materiału, szacujemy efektywność wbudowywania się glinu na poziomie około 3%.

Mimo obecności krystalitów AlN, warstwowa struktura BAlN o wiązaniach sp^2 jest zachowana, co potwierdzają wyniki HRTEM (Rys. 7.11) oraz FTIR (Rys. 7.13). Wprowadzenie TMAI prowadzi jednak do modyfikacji właściwości optycznych warstwy. Przejawia się to przesunięciem energii fononu ω_{BAlN} w kierunku wyższych wartości, co wskazuje na obecność naprężeń ściskających w strukturze [577]. Jednocześnie wzrost ilości TMAI prowadzi do poszerzenia piku opisanego parametrem γ_{BAlN} , co świadczy o niejednorodności naprężeń związanej z obecnością defektów.

Najważniejszym wynikiem niniejszych badań jest identyfikacja dodatkowego piku o niższej energii w widmach absorpcji. Wcześniejsze badania wskazywały na obecność przejść skośnych w azotku boru głównie poprzez obserwację replik fononowych

w pomiarach odbicia i fotoluminescencji, natomiast nasze wyniki pokazują bezpośrednią obserwację pików absorpcyjnego odpowiadającego energii skośnego przejścia ekscytonowego. Wiadomo, że pasmo przewodnictwa w hBN posiada minima w punktach K i M strefy Brillouina i są one zbliżone do siebie w skali energii [578]. Odpowiadają one odpowiednio przejściom prostym i skośnym. Przejście skośne jest procesem trójąstkowym, które wymaga udziału fotonu, elektronu i fononu. Zatem ma znacznie mniejsze prawdopodobieństwo niż przejście proste, które obejmuje jedynie foton i elektron. W konsekwencji współczynnik absorpcji dla przejść skośnych jest zazwyczaj o 2-3 rzędy wielkości mniejszy niż dla przejść prostych. Jednakże w badanych próbkach obserwujemy dwa piki o energiach odpowiadających przejściom prostym i skośnym w hBN, przy czym oba charakteryzują się równie wysokimi wartościami współczynnika absorpcji ($\alpha \sim 10^6$ 1/cm), typowymi dla przejść prostych. Co więcej, pik o niższej energii występuje przy energii jeszcze mniejszej niż oczekiwana dla przejścia skośnego w hBN, co jest zgodne z przewidywaniami dotyczącymi zmniejszenia przerwy energetycznej w wyniku tworzenia stopu BN glinem [257].

Aby zrozumieć mechanizm odpowiedzialny za obserwację dwóch pików w widmach absorpcji, należy uwzględnić rolę glinu w strukturze krystalicznej. Wbudowywanie się Al wprowadza nieuporządkowanie krótkiego zasięgu, prowadzące do mieszania stanów o dużych wektorach falowych $\mathbf{k}$. Jak pokazano w [578], pasma przewodnictwa i walencyjne wzdłuż kierunków KH i ML w hBN są bardzo płaskie i niemal równoległe. Prowadzi to do dużej siły oscylatora i wysokiej efektywności absorpcji. Nieuporządkowanie wprowadzone przez Al dodatkowo modyfikuje strukturę pasmową oraz prawdopodobieństwo przejść elektronowych, czyli właśnie siłę oscylatora. W rezultacie pojawiają się dodatkowe kanały absorpcji związane ze stanami defektowymi.

Modyfikacja stanów elektronowych przez defekty związane z glinem umożliwia obserwację silnej absorpcji dla obu energii przejść. Jednak dalszy wzrost przepływu TMAI, przy jednocześnie ograniczonej rozpuszczalności Al w BN, prowadzi do

pogorszenia jakości optycznej materiału, co przejawia się poszerzeniem pików w widmach spektroskopowych (zarówno FTIR, jak i UV-VIS). Oznacza to, że na obserwowane widma wpływają dwa przeciwstawne efekty: wzrost siły oscylatora, zwiększający efektywność przejścia skośnego oraz degradacja jakości optycznej, prowadząca do poszerzenia i spłaszczenia pików. W konsekwencji zależność pomiędzy widmami absorpcji a zawartością glinu nie jest jednoznaczna. Optymalną równowagę pomiędzy tymi efektami uzyskaliśmy dla próbki A₄.

W rozdziale 1.3 wskazaliśmy, że naturalnymi kandydatami do tworzenia stopów z azotkiem boru są glin i gal, które leżą w tej samej grupie układu okresowego pierwiastków. Jednak niniejszy rozdział w głównej mierze skupiał się na materiale mieszanym z glinem. Wytlumaczenia w takiej strukturze rozdziału należy szukać w trudnościach związanych z technologii warstwowego BGaN. Azotek galu charakteryzuje się dużo niższą względem azotku boru typową temperaturą wzrostu wynoszącą około 1050 °C [579,580]. Wynika to z faktu, że dla wyższych temperatur gal ulatnia się ze struktury kryształu [581]. Z drugiej strony wyższe temperatury są konieczne do skutecznego hodowania warstw epitaksjalnych azotku boru. Dlatego w podejmowanych przez nas próbach wzrostu warstwowego BGaN ograniczyliśmy się do wzrostu w trybie CFG, aby móc stale dostarczać prekursor galu wraz z pasywowującym strukturę źródłem azotu. Wyhodowane próbki zostały scharakteryzowane przy użyciu spektroskopii fotoelektronów z zakresu promieniowania X (XPS). Jednak mimo dużej czułości tej techniki eksperymentalnej nie udało nam się zarejestrować w widmach sygnału od galu. Podobnie nieskuteczna byłaby zastosowana w przypadku próbek BAlN spektroskopia dyspersji promieniowania X (EDX). W tym przypadku problemem staje się fakt, że do przygotowania lamelki używamy jonów galu. W takiej sytuacji i przy tak niskich spodziewanych zawartościach Ga nie mielibyśmy pewności, czy obserwowany sygnał wynika z procedury wzrostu, czy implantacji podczas preparatyki. Mimo wykonanych prób związanych z hodowaniem warstwowego BGaN nie udało nam się otrzymać na tyle wartościowych wyników, które można by umieścić w niniejszej pracy. To jedynie pokazuje, jak trudny technologicznie jest podjęty przez nas temat badawczy.

Podsumowanie

W niniejszym rozdziale badaliśmy stopy azotku boru i glinu ($B_{1-x}Al_xN$) otrzymywane przy użyciu epitaksji z fazy gazowej związków metaloorganicznych. Przeanalizowaliśmy różne protokoły wzrostu w celu określenia wpływu sposobu podawania prekursorów na właściwości strukturalne i optyczne otrzymywanych warstw.

W warunkach ciągłego przepływu (CFG), przy jednoczesnym wprowadzaniu wszystkich prekursorów (TEB, TMAI oraz NH_3), uzyskaliśmy warstwy złożone z nieuporządkowanych, wzajemnie zdeorientowanych płatków. Jednocześnie pomiary FTIR potwierdziły obecność warstwowej struktury krystalicznej o wiązaniach sp^2 , charakterystycznej dla BN. W celu otrzymania płaskich, epitaksjalnych warstw zorientowanych równolegle do podłoża zastosowaliśmy tryb pulsacyjny FME, który umożliwił czasową separację prekursorów. Analiza różnych schematów pulsowania wykazała, że najbardziej efektywne wbudowywanie się glinu zachodzi w przypadku jednoczesnego podawania TEB i TMAI, co pozwala zwiększyć zawartość Al przy jednoczesnym zachowaniu warstwowej struktury sp^2 . Podejście to prowadzi wprawdzie do powstawania obiektów na powierzchni oraz poszerzenia pików w widmach absorpcyjnych, jednak stanowi obiecującą drogę optymalizacji składu stopu i właściwości optycznych materiału.

Najbardziej interesującą pod względem własności optycznych próbką była ta uzyskana dla schematu pulsowania TEB- NH_3 -TMAI- NH_3 . Charakteryzowała się ona obecnością dwóch pików w widmach absorpcji. W związku z tym rozszerzyliśmy analizę dla tego schematu pulsowania i wyhodowaliśmy serię próbek dla różnego stosunku TMAI/III w fazie gazowej w zakresie od 2% do 13%. Wszystkie te próbki zachowały warstwową strukturę krystaliczną charakterystyczną dla BN, co potwierdziliśmy przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Zaobserwowane dwa piki w widmach współczynnika absorpcji w DUV charakteryzowały się bardzo dużym natężeniem rzędu $\alpha \sim 10^6$ 1/cm. Jednocześnie ich

położenia korelowały się z energiami przejść prostego i skośnego w azotku boru. Ten niespodziewany wynik wskazuje na aktywację dodatkowych kanałów absorpcji związanych z defektami wprowadzanymi przez atomy glinu. Wyniki te sugerują, że wbudowanie Al prowadzi do modyfikacji struktury pasmowej azotku boru, wpływając zarówno na charakter (prosty/skośny), jak i szerokość przerwy energetycznej.

Przedstawione rezultaty pokazują, że kontrolowane wbudowywanie glinu w strukturę warstwowego BN stanowi skuteczne narzędzie inżynierii przerwy energetycznej w tym materiale. Zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zmiany właściwości optycznych ma kluczowe znaczenie dla projektowania struktur opartych na BN zdolnych do efektywnej emisji w zakresie głębokiego ultrafioletu.

Część wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale została zawarta w publikacjach: **J. Iwański***, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, M. Bilaska, K. Sobczak, J. Binder, A. Wysmołek*, Controlled MOVPE growth of sp²-bonded BAlN alloys: Influence of precursor injection schemes on crystal structure and optical properties, *J. Alloys Compd.* **1057** 186725 (2026), DOI: 10.1016/j.jallcom.2026.186725M oraz **J. Iwański***, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, M. Strawski, K. Sobczak, M. Bilaska, M. Wójcik, S. Kret, J. Binder, A. Wysmołek, Alloying hBN with aluminum influences absorption and electronic properties, *Sci. Rep.* **15** 9904 (2025), DOI: 10.1038/s41598-025-92671-9.

Podziękowania

Omówione w tym rozdziale badania wiązały się z całym szeregiem wyzwań technologicznych i eksperymentalnych. Mimo to zdołaliśmy dotrzeć do bardzo interesujących wyników, które są ważne dla rozwoju mało popularnej dziedziny tworzenia stopów azotku boru z innymi pierwiastkami chemicznymi. Nie byłoby to możliwe bez wsparcia i pomocy grona osób, za które serdecznie dziękuję. W szczególności chciałbym podziękować Mateuszowi Tokarczykowi za pomiary i analizę danych rentgenowskich oraz obrazowanie z wykorzystaniem skaningowej

mikroskopii elektronowej, Marcie Bilskiej za przygotowanie lamelek do transmisyjnej mikroskopii elektronowej, Kamilowi Sobczakowi za określenie składu pierwiastkowego próbek przy użyciu STEM-EDX, Marcinowi Strawskiemu za określenie składu pierwiastkowego próbek przy użyciu SIMS, Janowi Pawłowskiemu za pomiary i analizę danych mikroskopii sił atomowych, Piotrowi Tatarczakowi za pomiary i analizę danych spektroskopii ramanowskiej, Maciejowi Wójcikowi i Sławomirowi Kretowi za obrazowanie próbek przy użyciu HRTEM, Aleksandrze Dąbrowskiej, Johannesowi Binderowi i Andrzejowi Wysmołkowi za pomysły, dyskusje, wskazówki i wsparcie w interpretacji otrzymywanych wyników.

Mój wkład w badania dotyczył wyhodowania wszystkich prezentowanych próbek, pomiarów FTIR oraz UV-VIS, analizy danych, projektowania i koordynacji badań, interpretowania wyników i wyciągania wniosków.

8. Podsumowanie

Zasadniczym pytaniem, które stanowiło główną oś koncepcyjną rozprawy jest: czy można sterować właściwościami azotku boru w taki sposób, by stanowił platformę umożliwiającą świadome projektowanie struktury krystalicznej, koncentracji i rodzaju defektów, właściwości spinowych oraz elektronowych. Przeprowadzone badania pokazują jednoznacznie, że odpowiedź na to pytanie jest twierdząca.

Pierwszym fundamentalnym osiągnięciem pracy było wykazanie, że wzrost warstwowego BN (o hybrydyzacji sp^2) na szafirze ma rzeczywiście charakter epitaksjalny, mimo obecności złożonej warstwy przejściowej na interfejsie. Identyfikacja nieopisanej wcześniej warstwy $g\text{-C}_3\text{N}_4$, współlistniejącej z AlN:O , wniosła nową jakość do rozumienia mechanizmów epitaksji materiałów dwuwymiarowych na podłożach trójwymiarowych. Wykazano, że to właśnie na poziomie interfejsu rozstrzyga się możliwość zachowania dalekozasięgowych relacji krystalograficznych, a tym samym dalszego świadomego kształtowania własności materiału. Wynik ten ze względu na przejście ze struktury 3D podłoża do dwuwymiarowej struktury BN otwiera szerszą perspektywę dla epitaksji również innych materiałów warstwowych.

Ważnym osiągnięciem rozprawy było uzyskanie informacji o mechanizmie wzrostu azotku boru z wykorzystaniem metody MOVPE. Szczegółowa analiza reżimu FME pozwoliła wykazać, że wzrost BN nie podlega prostemu opisowi wyłącznie w kategoriach kinetyki reakcji lub transportu masy, lecz stanowi proces mieszany, w którym transport makroskopowy, reakcje chemiczne w fazie gazowej i kinetyka powierzchniowa wpływają na różne aspekty jakości materiału. Zrozumienie tej wielopoziomowej zależności umożliwiło nie tylko uporządkowanie mechanizmu wzrostu, ale również wskazanie zestawu parametrów technologicznych prowadzących do warstw o możliwie najwyższej jakości strukturalnej i optycznej. Tym samym zrealizowany został jeden z kluczowych celów rozprawy, jakim była ocena, w jakim stopniu własności BN można projektować poprzez odpowiedni dobór parametrów wzrostu z wykorzystaniem metody MOVPE.

Szczególnie istotnym rezultatem rozprawy było pokazanie, że umiejętne sterowanie procesem wzrostu pozwala wpływać na polityp materiału. Opracowana metoda identyfikacji politypu oparta na emisji defektu $C_B C_N$ pozwoliła wykorzystać luminescencję defektową do rozpoznania politypów występujących w warstwach epitaksjalnych BN. Dzięki temu możliwe stało się nie tylko szybkie rozróżnianie hBN i rBN, lecz również ilościowe śledzenie udziału obu faz oraz powiązanie ich z parametrami wzrostu. Wykazanie, że prędkość wzrostu stanowi istotny czynnik sprzyjający powstawaniu rBN, przesuwa dyskusję o politypizmie z poziomu jakościowych hipotez na poziom mierzalnych zależności technologicznych. Jeszcze dalej idącym krokiem było przestrzenne wydzielenie domen rBN w matrycy hBN i wykazanie ich kontrolowanej odpowiedzi piezoelektrycznej. Pokazuje to, że inżynieria BN może obejmować nie tylko skład politypowy, ale również lokalny rozkład funkcjonalnych domen krystalicznych o zadanych właściwościach.

Na kolejnym poziomie sterowania własnościami materiału wykazano, że środowisko defektowe BN również podlega świadomemu projektowaniu. W szczególności wykazano możliwość efektywnego generowania centrów spinowych poprzez odpowiedni dobór temperatury wzrostu i procesów wygrzewania. Wyniki EPR i ODMR pokazały, że możliwe jest zarówno tworzenie zbioru defektów o spinie $S = \frac{1}{2}$, jak i pojedynczych centrów o spinie $S = 1$. Tym samym odpowiedzieliśmy pozytywnie na pytanie, czy ingerencja w środowisko defektowe może prowadzić do pojawienia się nowych funkcjonalnych cech wykraczających poza klasyczny obraz BN jako materiału dielektrycznego. W tym kontekście azotek boru jawi się jako realna platforma dla technologii kwantowych, w tym detekcji przy użyciu spinów i fotoniki kwantowej.

Ważny element pracy dotyczył świadomej modyfikacji struktury elektronowej poprzez tworzenie stopów BN z glinem. Pokazaliśmy, że nawet bardzo niewielka zawartość Al, nieprzekraczająca 1%, prowadzi do wyraźnej modyfikacji widma absorpcji w głębokim ultrafiolecie. Szczególnie istotna była obserwacja dwóch silnych pików absorpcji odpowiadających przejściom o energiach zbliżonych do przejść prostych

i skośnych w BN. Wynik ten wskazuje, że poprzez umiejętne sterowanie składem BAlN możliwe jest nie tylko zawężanie przerwy energetycznej materiału, ale również wpływanie na charakter przejść optycznych. W praktyce oznacza to, że BN może być traktowany jako materiał nadający się do zaawansowanej inżynierii odpowiedzi optycznej, co ma bezpośrednie znaczenie dla źródeł światła w zakresie DUV, ważnym z punktu widzenia różnych zastosowań.

Najważniejszym wspólnym mianownikiem wszystkich przedstawionych wątków badawczych jest przejście od opisu własności azotku boru do ich aktywnego projektowania. Kolejne rozdziały rozprawy prowadzą od poziomu interfejsu atomowego, przez mechanizm wzrostu, politypizm i domeny funkcjonalne, aż po inżynierię defektów spinowych i strukturę pasmową stopów. W tym sensie cele pracy zostały osiągnięte nie tylko na poziomie odpowiedzi na postawione pytania badawcze, lecz również poprzez stworzenie spójnej strategii kontroli własności BN dla szerokiego zakresu zastosowań.

Uzyskane wyniki mają wyraźny wymiar aplikacyjny. Sterowanie politypizmem i domenami piezoelektrycznymi otwiera drogę do nowoczesnych struktur van der Waalsa i nieliniowej fotoniki. Z kolei inżynieria centrów spinowych wskazuje na potencjał BN w technologiach kwantowych. Natomiast możliwość strojenia przerwy energetycznej poprzez tworzenie stopów BAlN tworzy perspektywę wydajnych struktur aktywnych w zakresie DUV. W konsekwencji niniejsza rozprawa wyznacza spójną strategię dalszych badań nad azotkiem boru jako materiałem funkcjonalnym nowej generacji. Najistotniejszym jej wnioskiem jest pokazanie, że BN nie powinien być już postrzegany wyłącznie jako pasywny element heterostruktur dwuwymiarowych, lecz jako materiał, którego własności mogą być świadomie kształtowane od poziomu interfejsu atomowego aż po strukturę elektronową i spinową, zgodnie z wymaganiami przyszłych zastosowań w fotonice, elektronice 2D i technologiach kwantowych.

Podziękowania

Realizacja badań przedstawionych w niniejszej rozprawie nie byłaby możliwa bez wsparcia finansowego, które stworzyło warunki do prowadzenia tak szeroko zakrojonych prac eksperymentalnych. Z tego względu pragnę serdecznie podziękować Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie znaczącej części prowadzonych badań w ramach grantów nr: 2022/45/N/ST5/03396, 2022/47/B/ST5/03314, 2020/39/D/ST7/02811, 2019/33/B/ST5/02766.

Po każdym z rozdziałów prezentujących wyniki badań miałem już okazję wyrazić wdzięczność osobom bezpośrednio zaangażowanym w ich uzyskanie. Raz jeszcze z całego serca dziękuję wszystkim współpracownikom wymienionym na kolejnych etapach pracy za wkład w pomiary, analizy oraz interpretację danych. W tym miejscu chciałbym jednak wyjść poza samą warstwę naukową i podziękować za wszystko to, co działo się wokół badań, a co miało ogromny wpływ zarówno na mój rozwój jako naukowca, jak i na atmosferę, w której mogłem dojrzewać badawczo.

W sposób szczególny chciałbym podziękować mojemu promotorowi prof. dr hab. Andrzejowi Wismołkowi. To od Ciebie nauczyłem się niezwykle wiele nie tylko o nauce, lecz także o tym, jak być naukowcem. Od samego początku otworzyłeś przede mną drzwi laboratoriów, a z czasem także kolejne drzwi prowadzące do nowych możliwości, współprac i doświadczeń. Byłeś otwarty na moje często nieoczywiste pomysły i wspierałeś mnie w poszukiwaniu własnej, indywidualnej drogi badawczej. Dzięki Tobie zrozumiałem, że dobrego naukowca definiuje nie tylko wiedza i dorobek, ale również uczciwość, troska o relacje w zespole oraz szacunek wobec drugiego człowieka. Dziękuję Ci za to, że mimo wyraźnej relacji mistrz-uczeń mogliśmy stać się również partnerami w tej wieloletniej naukowej przygodzie.

Serdeczne podziękowania kieruję także do mojego promotora pomocniczego, dr. Mateusza Tokarczyka. Dziękuję Ci za dużą swobodę, jaką dawałeś mi w prowadzeniu badań oraz za zaufanie, które pozwalało mi odważnie rozwijać własne pomysły. Szczególnie cenię to, że nie pozostawałeś jedynie obserwatorem, lecz byłeś realnie

zaangażowany w kolejne etapy pracy, co znajduje odzwierciedlenie w wielu wynikach prezentowanych w tej rozprawie. Dziękuję za partnerską relację, którą udało nam się zbudować jak również za to, że pokazałeś mi, iż nawet na wcześniejszym etapie drogi naukowej warto ufać własnym intuicjom i mieć odwagę bronić swoich idei.

Bardzo dziękuję również dr Aleksandrze Dąbrowskiej. To Ty wprowadziłaś mnie w świat MOVPE, nauczyłaś podstaw tej technologii oraz praktycznej obsługi aparatury, która stała się sercem badań przedstawionych w tej pracy. Równie ważne było jednak dla mnie to, że mogłem dzielić z Tobą również trudności, które wykraczały poza sam eksperyment. Twoja obecność, życzliwość i gotowość do rozmowy były dla mnie niezwykle cenne.

Dziękuję dr. hab. Johannesowi Binderowi za otwartość na wspólne rozmowy i za to, że zawsze mogłem skonfrontować z Tobą swoje naukowe wątpliwości. W wielu momentach z powodzeniem wcielałeś się w rolę „drugiego recenzenta”, co bardzo rozwijało mnie naukowo. Równie ważne były dla mnie nasze rozmowy dotyczące dalszej drogi akademickiej. Twoje doświadczenie i perspektywa były dla mnie cennym drogowskazem.

Dziękuję prof. dr. hab. Romanowi Stępniewskiemu za inspirujące, nieszablonowe spojrzenie na analizę danych oraz ogrom wiedzy i doświadczenia. Prof. dr. hab. Krzysztofowi Koronie dziękuję za niezwykle zaangażowanie w pomiary, które pokazywało, że naukowcem się jest, a nie tylko bywa. Dr. Janowi Pawłowskiemu dziękuję za nieustanną gotowość do pogłębiania kolejnych tematów i pokazywanie, jak stawać się wybitnym specjalistą. Mgr. Rafałowi Bożkowi dziękuję za chęć dzielenia się doświadczeniem, a mgr. Jerzemu Plesiewiczowi za troskę o sprawne funkcjonowanie laboratorium MOVPE.

Bardzo ważne było dla mnie również to, że mogłem dzielić tę doktorancką drogę z innymi doktorantkami i doktorantami, którzy mierzyli się z podobnymi wyzwaniami. Ta wspólnota doświadczeń tworzyła atmosferę wzajemnego zrozumienia i wsparcia.

Szczególnie dziękuję Piotrkowi Tatarczakowi, Kubie Rogoży, Kasi Ludwiczak, Bartkowi Furtakowi i Teresie Bizoń za obecność na tej drodze.

Szczególne miejsce w tej drodze zajmują także studenci i studentki, którzy angażowali się we wspólne inicjatywy nie tylko badawcze. Dzięki Wam mogłem uczyć się roli starszego kolegi i stopniowo odkrywać, czym jest odpowiedzialność za wprowadzanie innych w świat nauki. Dziękuję Kubie Cwynarowi, Łukaszowi Grzegorzłce, Bartoszowi Kaczmarkowi, Magdzie Kopczyńskiej, Jankowi Kossackiemu, Jaśkowi Malawskiemu, Lenie Miler, Igorowi Nowikowi, Izie Rogali, Gabi Szwed, Michałowi Świątkowi, Zuzi Wnuk i Jankowi Złotopolskiemu-Pirczewskiemu. W sposób szczególny dziękuję tym, którzy obdarzyli mnie zaufaniem, powierzając mi rolę promotora pomocniczego, tj. Łukaszowi, Lenie i Izie. Dzięki Wam wszystkim mogłem bardzo rozwinąć się jako naukowiec, a zdobyte w tej współpracy doświadczenie z pewnością będzie procentować w przyszłości.

Doktorat to jednak nie tylko eksperymenty, publikacje i wyniki, lecz także codzienne wyzwania, chwile zwątpienia i momenty, w których szczególnie potrzebna jest obecność bliskich ludzi. Dlatego na koniec chciałbym podziękować osobom, które wspierały mnie poza murami laboratorium i pomagały zachować równowagę w tej intensywnej drodze. Szczególne podziękowania kieruję do Agnieszki, Jacka, Ady, Karoliny, Magdy i Marcina. Dziękuję, że byliście przy mnie.

Dorobek naukowy autora

Doświadczenie naukowe

1. Uniwersytet Oksfordzki, Oksford, Wielka Brytania: tygodniowy pobyt naukowy w grupie dr Hannah Stern
2. Laboratorium Charlesa Coulomba, Montpellier, Francja: trzymiesięczny pobyt naukowy w grupie prof. Guillaume Cassabois i prof. Bernarda Gila
3. Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska: miesięczne szkolenie preparatyki klasycznej próbek do transmisyjnej mikroskopii elektronowej w grupie prof. Sławomira Kreta
4. Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa, Polska: miesięczne praktyki studenckie w grupie dr. inż. Tymoteusza Ciuka
5. Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska: miesięczne praktyki studenckie w grupie prof. Andrzeja Mycielskiego

Udział w projektach badawczych

1. *Inżynieria przerwy energetycznej kryształów mieszanych $B(1-x-y)Al(x)Ga(y)N$* , PRELUDIUM 21, 2022/45/N/ST5/03396 (01.2023 – 09.2026) – kierownik projektu
2. *Izotopowo wzbogacany epitaksjalny azotek boru jako innowacyjna platforma technologii kwantowych opartych na defektach spinowych*, OPUS 24, 2022/47/B/ST5/03314 (10.2023-09.2026) – doktorant stypendysta (kierownik prof. Andrzej Wysmołek)
3. *Wpływ naświetlania DUV na wzrost i własności epitaksjalnego azotku boru*, IDUB (10.2023-09.2024) – wykonawca (kierownik dr Aleksandra Dąbrowska)
4. *Źródła pojedynczych fotonów i nowatorskie wnęki rezonansowe na bazie epitaksjalnego heksagonalnego azotku boru*, SONATA 16, 2020/39/D/ST7/02811 (10.2021-10.2023) – doktorant stypendysta (kierownik dr hab. Johannes Binder)
5. *Epitaksjalny azotek boru - uniwersalna platforma dla nowatorskich struktur van der Waalsa*, OPUS 17, 2019/33/B/ST5/02766 (10.2020-08.2022) – student/doktorant stypendysta (kierownik prof. Andrzej Wysmołek)

Publikacje naukowe

Prace związane z niniejszą rozprawą: A1, A2, A4, A5, A6, B1, B7.

- A1. **J. Iwański***, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, M. Bilska, K. Sobczak, J. Binder, A. Wysmołek*, Controlled MOVPE growth of sp²-bonded BAIN alloys: Influence of

- precursor injection schemes on crystal structure and optical properties, *J. Alloys Compd.* **1057** 186725 (2026), DOI: 10.1016/j.jallcom.2026.186725
- A2. S. C. Scholten*, **J. Iwański**, K. Xing, J. Binder, A. K. Dąbrowska, H. H. Tan, T. S. Cheng, J. Bradford, C. J. Mellor, P. H. Beton, S. V. Novikov, J. Mischke, A. Henning, S. Krotkus, E. Yengel, S. Pasko, A. Wyszomółek, J.-P. Tetienne, Optically detected magnetic resonance of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films, *Mater. Quantum Technol.* **5** 045701 (2025), DOI: 10.1088/2633-4356/ae1edf
- A3. J. Rogoża*, **J. Iwański**, K. Ludwiczak, B. Furtak, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, A. Wyszomółek, Mitigation of Delamination of Epitaxial Large-Area Boron Nitride for Semiconductor Processing, *Thin Solid Films* **826** 140770 (2025), DOI: 10.1016/j.tsf.2025.140770
- A4. **J. Iwański***, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, M. Strawski, K. Sobczak, M. Bilska, M. Wójcik, S. Kret, J. Binder, A. Wyszomółek, Alloying hBN with aluminum influences absorption and electronic properties, *Sci. Rep.* **15** 9904 (2025), DOI: 10.1038/s41598-025-92671-9
- A5. **J. Iwański***, K. P. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, M. Wójcik, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Pershin*, A. Gali*, J. Binder, A. Wyszomółek, Revealing polytypism in 2D boron nitride with UV photoluminescence, *npj. 2D Mater. Appl.* **8** 72 (2024), DOI: 10.1038/s41699-024-00511-7
- A6. **J. Iwański***, J. Kierdaszuk, A. Ciesielski, J. Binder, A. Drabińska, A. Wyszomółek, Manipulating carbon related spin defects in boron nitride by changing the MOCVD growth temperature, *Diam. Rel. Mater.* **147** 111291 (2024), DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111291
- A7. A. K. Dąbrowska*, J. Binder, I. Prozheev, F. Tuomisto, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, K. Korona, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, Defects in layered boron nitride grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: luminescence and positron annihilation studies, *J. Lumin.* **169** 120486 (2024), DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120486
- A8. P. Tatarczak*, **J. Iwański**, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk J. Binder, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, Strain modulation of epitaxial h-BN on sapphire: the role of wrinkle formation for large-area two-dimensional materials, *Nanotechnology* **35** 175703 (2024), DOI: 10.1088/1361-6528/ad18e6
- A9. A. Ciesielski, **J. Iwański**, P. Wróbel, R. Bożek, S. Kret, J. Turczyński, J. Binder*, K. P. Korona, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, All-BN distributed Bragg reflectors

- fabricated in a single MOCVD process, *Nanotechnology* **35** 055202 (2024), DOI: 10.1088/1361-6528/ad06d1
- A10. K. P. Korona*, J. Binder, A. K. Dąbrowska, **J. Iwański**, A. Reszka, T. Korona, M. Tokarczyk, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Growth temperature induced changes of luminescence in epitaxial BN: from colour centres to donor-acceptor recombination, *Nanoscale* **15** 9864-9877 (2023), DOI: 10.1039/d3nr00578j
- A11. M. Tokarczyk*, A. K. Dąbrowska, G. Kowalski, R. Bożek, **J. Iwański**, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Effective substrate for the growth of multilayer h-BN on sapphire – substrate off-cut, pre-growth, and post-growth conditions in metal-organic vapor phase epitaxy, *2D Mater.* **10** 025010 (2023), DOI: 10.1088/2053-1583/acb44a
- A12. **J. Iwański***, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Temperature induced giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers, *Nanotechnology* **34** 015202 (2023), DOI: 10.1088/1361-6528/ac9629
- A13. K. Ludwiczak*, A. K. Dąbrowska, J. Binder, M. Tokarczyk, **J. Iwański**, B. Kurowska, J. Turczyński, G. Kowalski, R. Bożek, R. Stępniewski, W. Pacuski, A. Wysmołek, Heteroepitaxial Growth of High Optical Quality, Wafer-Scale van der Waals Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 47904–47911 (2021), DOI: 10.1021/acsami.1c11867
- A14. **J. Iwański***, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Delamination of Large Area Layers of Hexagonal Boron Nitride Grown by MOVPE, *Acta Phys. Pol. A* **139** (4):457-461 (2021), DOI: 10.12693/APhysPolA.139.457

Prace w recenzji

- B1. M. Scharpey, O. Schröer, D. Wigger, L. Miler, **J. Iwański**, A. Wysmołek, J. Binder, I. Niehues*, Phonon polariton confinement in isotopically pure MOVPE-grown BN triangles (2026)
- B2. J. Kossacki, B. Karim, F. Bojdecki, **J. Iwański**, G. Szwed, I. Rogala, M. Pastorczak, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, J. Binder, P. Wasylczyk, A. Wysmołek, T. Antosiewicz, M. Klimczak*, Spectral shaping of second harmonic generation in hybrid hBN/rBN epitaxial stacks (2026)
- B3. A. Kamińska*, K. Koroński, M. Poncyljusz, J. Plo, **J. Iwański**, A. Dąbrowska, J. Binder, A. Wysmołek, S. Li, A. Pershn, R. Moukaouine, A. Gali, J. Li, G. Cassaboais, J. Edgar, B. Gil, Ultraviolet emission of color centers in various polytypes of 2D boron nitride – high-pressure study (2026)

- B4. I. Rogala*, **J. Iwański**, A. K. Dąbrowska, A. Kaleta, M. Bilska, S. Kret, J. Binder, A. Wysmołek, Moiré Patterns and Polytype Mapping of Epitaxial Boron Nitride by Electron Microscopy (2026)
- B5. K. Korona*, **J. Iwański**, A. Dąbrowska, M. Husain, T. Korona, J. Binder, A. Wysmołek, Purely radiative recombination in rhombohedral and hexagonal BN up to room temperature (2026)
- B6. Ł. Kipczak*, T. Woźniak, C. Mohanty, I. Antoniazzi, **J. Iwański**, P. Oliwa, J. Pawłowski, M. Kalaiarasan, Z. Sofer, A. Wysmołek, A. Babiński, M. Koperski, M. Molas*, Strong Spin-Lattice Interaction in Layered Antiferromagnetic CrCl₃ (2026)
- B7. **J. Iwański***, W. Zajkowska-Pietrzak, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, M. Bilska, M. Strawski, M. Skompska, K. P. Korona, S. Kret, J. Binder, A. Wysmołek*, Unveiling graphitic carbon nitride in hexagonal boron nitride epitaxy on sapphire (2025)

Patent

Sposób wytwarzania zwierciadeł Bragga w pojedynczym procesie oraz zwierciadło Bragga wytworzone sposobem, A. Dąbrowska, A. Ciesielski, J. Binder, K. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, **J. Iwański**, P. Tatarczak, R. Bożek, R. Stępniewski, A. Wysmołek, numer patentu Pat.246379, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

Oprogramowanie

Podczas badań przygotowałem program z interfejsem graficznym służącym do analizy danych FTIR dla azotku boru na podłożu szafirowym. Pozwala on na dopasowanie funkcji dielektrycznej azotku boru i na tej podstawie określenie własności warstwy. Program jest dostępny na stronie: <https://jiwanski.com/FTIR/>.

Konferencje

Prezentacje ustne

1. 21st International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-21), 03-08.08.2025, Xi'an, China, "Epitaxial hBN growth on Al₂O₃: unveiling the hidden role of g-C₃N₄ as a buffer layer", **J. Iwański**, W. Zajkowska-Pietrzak, A. K. Dąbrowska, K. P. Korona, M. Strawski, Marta Bilska, S. Kret, M. Tokarczyk, J. Binder, A. Wysmołek
2. 21st International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-21), 03-08.08.2025, Xi'an, China, "Polytype Identification in Layered Boron Nitride via Impurity-Related UV Photoluminescence", **J. Iwański**, K. P. Korona, M. Tokarczyk,

- A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Gali, G. Cassabois, B. Gil, J. Binder, A. Wysmołek
3. Heurystyki: cykl seminariów Szkół Doktorskich, 27.02.2025, Warsaw, Poland, “Jak warstwowy azotek boru może nam pomóc w walce z wirusami?”, J. Iwański
 4. Konferencja Interdyscyplinarna II, 17-20.11.2024, Chęciny, Poland, “Engineering of nanostructures based on hexagonal boron nitride”, **J. Iwański**
 5. E-MRS 2024 FALL MEETING & EXHIBIT, 16-10.09.2024, Warsaw, Poland, “4.1 eV defect luminescence as a tool to identify the polytype of sp²-BN”, **J. Iwański**, K. P. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, M. Wójcik, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Pershin, A. Gali, J. Binder, A. Wysmołek
 6. E-MRS 2024 FALL MEETING & EXHIBIT, 16-10.09.2024, Warsaw, Poland, “Carbon-related spin ensemble in boron nitride obtained by MOCVD”, **J. Iwański**, J. Kierdaszuk, A. Ciesielski, J. Binder, A. Drabińska, A. Wysmołek
 7. 8th European Conference on Crystal Growth (ECCG8), 21-25.07.2024, Warsaw, Poland, “Tuning properties of layered hBAlN grown by MOVPE”, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, K. P. Korona, J. Binder, A. Wysmołek
 8. 8th European Conference on Crystal Growth (ECCG8), 21-25.07.2024, Warsaw, Poland, “Setting spin ensemble in boron nitride by the MOCVD growth temperature”, **J. Iwański**, J. Kierdaszuk, A. Ciesielski, J. Binder, A. Drabińska, A. Wysmołek
 9. 52nd International School & Conference on the Physics of Semiconductors Jaszowiec 2024, 15-21.06.2024, Szczyrk, Poland, “Revealing Structural Polytypism In Layered Boron Nitride”, **J. Iwański**, K. P. Korona, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, S. Li, A. Gali, G. Cassabois, B. Gil, J. Binder, A. Wysmołek
 10. 21st International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XXI), 13-17.05.2024, Las Vegas, USA, “Epitaxial Growth of hBAlN Alloys – Tuning the Crystal Structure and Optical Properties”, **J. Iwanski**, M. Tokarczyk, A. K. Dabrowska, K. Korona, G. Cassabois, B. Gil, J. Binder, A. Wysmolek
 11. 14th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS 14), 12-17.11.2023, Fukuoka, Japan, “Impact of aluminum alloying on hBN excitonic absorption properties”, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, J. Binder, A. Wysmołek
 12. 8th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”, 24-27.09.2023, Toruń, Poland, “Absorption properties of BAlN for hBN bandgap manipulation”, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, J. Binder, A. Wysmołek

13. Graphene Week, 04-08.09.2023, Gothenburg, Sweden, "MOVPE-grown B1-xAlxN alloy for manipulating the bandgap properties of hexagonal boron nitride", **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek
14. 36th European Conference on Surface Science, 28.08-01.09.2023, Łódź, Poland, "Manipulation of indirect/direct bandgap character of hBN by alloying with Al", **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek
15. 36th European Conference on Surface Science, 28.08-01.09.2023, Łódź, Poland, contributed talk, "Temperature induced anomalous vibrational properties of epitaxial boron nitride", **J. Iwański**, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Pawłowski, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek
16. 7th Polish Conference "Graphene and other 2D materials", 12-14.09.2022, Lodz, Poland, "Temperature induced giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers", **J. Iwański**, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, A. Dąbrowska, J. Pawłowski, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek
17. The Seminar on Semiconductor Physics, Faculty of Physics, University of Warsaw, 23.11.2021, "FTIR characterization of BN epitaxial layers", **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. Dąbrowska, P. Tatarczak, J. Binder, K. Ludwiczak, J. Rogoża, G. Kowalski, R. Stępniewski and A. Wysmołek
18. 6th Polish Conference Graphene and other 2D materials, 13-15.09.2021, online, "Fourier-transform infrared micro-reflectivity as a tool for efficient characterization of hexagonal boron nitride epitaxial layers", **J. Iwański**, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek
19. V Ogólnopolska Studencka Fizyczno-Optyczna Konferencja FOKA 2020, 11-13.12.2020, online, "Spektroskopia odbiciowa w podczerwieni – narzędzie do charakteryzacji ultracienkich warstw epitaksjalnych azotku boru", **J. Iwański**, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek
20. Sympozjum Młodych Naukowców 2020, 24-28.08.2020, online, "Spektroskopia odbiciowa w podczerwieni – narzędzie do charakteryzacji ultracienkich warstw epitaksjalnych azotku boru", **J. Iwański**, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek
21. 5th Polish Conference Graphene and other 2D materials, 19-21.09.2019, Szczecin, Poland, "Exfoliation of ultrathin epitaxial layers of boron nitride grown by MOVPE", **J. Iwański**, J. Binder, K. Pakuła, A. Dąbrowska, R. Bożek, R. Stępniewski, A. Wysmołek

22. IV Międzyuczelniana Konferencja Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, 18-18.05.2019, Warsaw, Poland, “Eksfoliacja ultracienkich warstw epitaksjalnych azotku boru”

Prezentacje plakatu

1. 53rd International School & Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec 2026”, 7-13.06.2025, Szczyrk, Poland, “Pivotal Role of g-C₃N₄ in Boron Nitride Epitaxy on Sapphire”, **J. Iwański**, W. Zajkowska-Pietrzak, A. K. Dąbrowska, K. P. Korona, M. Strawski, M. Bil ska, S. Kret, M. Tokarczyk, J. Binder, A. Wyszmołek
2. Boron Nitride Workshop BNW 2025, 12-16.05.2025, Nashville, Tennessee, USA, “Formation of piezoelectric domains in epitaxial BN grown by MOVPE”, **J. Iwański**, J. Złotopolski-Pirczewski, I. Rogala, P. Tatarczak, J. Pawłowski, A. K. Dąbrowska, M. Bil ska, S. Kret, A. Reszka, B. J. Kowalski, K. P. Korona, M. Tokarczyk, J. Binder, A. Wyszmołek
3. 2nd Boron Nitride Workshop BNW 2024, 21-23.05.2024, Sydney, Australia, “Polytype Identification in MOVPE Grown sp²-BN Using Ultraviolet Defect Photoluminescence”, **J. Iwański**, K. P. Korona, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, I. Rogala, M. Bil ska, S. Kret, S. Li, A. Gali, G. Cassabo is, B. Gil, J. Binder, A. Wyszmołek
4. 51st International School & Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec 2023”, 17-23.06.2023, Szczyrk, Poland, “Manipulating hBN Bandgap Properties With Aluminum”, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, K. P. Korona, P. Tatarczak, J. Pawłowski, A. K. Dąbrowska, J. Binder, R. Stępniewski, and A. Wyszmołek
5. Inaugural workshop on Boron Nitride BNW 2023, 29.05-02.06.2023, Montpellier, France, “Tuning of hBN bandgap by aluminum alloying”, **J. Iwański**, M. Tokarczyk, K. P. Korona, P. Tatarczak, J. Pawłowski, A. K. Dąbrowska, J. Binder, R. Stępniewski, and A. Wyszmołek
6. International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2022), 09-14.10.2022, Berlin, Germany, “Temperature induces giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers”, **J. Iwański**, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, A. K. Dąbrowska, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, and A. Wyszmołek
7. 50th International School and Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec”, 04-10.06.2022, Szczyrk, Poland, “Giant Phonon Anomaly In Boron Nitride Epitaxial Layers”, **J. Iwański**, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, J. Binder, A. K. Dąbrowska, R. Stępniewski, A. Wyszmołek
8. 49th International School and Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec”, 01-10.09.2021, online, “Characterization of Epitaxial Boron Nitride

Layers With Fourier-transform Infrared Spectroscopy”, **J. Iwański**, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, J. Binder, A.K. Dąbrowska, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek

9. XLVI Nadzwyczajny Zjazd Fizyków Polskich, 16-18.09.2020, online, “Transfer of large area layers of hexagonal boron nitride to arbitrary substrates”, **J. Iwański**, K. Ludwiczak, A. K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, K. Pakuła, P. Tatarczak, R. Bożek, R. Stępniewski, A. Wysmołek

Wyróżnienia i nagrody

1. Nagroda za najlepszy plakat podczas 2nd Boron Nitride Workshop (BNW 2024), Sydney, Australia, 21-24.05.2024
2. Laureat konkursu na stypendium projakościowe na przygotowanie rozpraw doktorskich zgodnych z problematyką POB w Programie „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” na Uniwersytecie Warszawskim w latach 2022, 2023, 2024
3. Wyróżnienie Dziekana Wydziału Fizyki za wzorowe prowadzenie zajęć laboratoryjnych *Pracownia Wstępna* w roku akademickim 2021/2022
4. Nagroda za najlepszą prezentację ustną w kategorii fizyka doświadczalna podczas konferencji FOKA, online, 11-13.12.2020
5. Wyróżnienie w konkursie na najlepsze wystąpienie ustne w kategorii fizyka doświadczalna i biofizyka podczas Sympozjum Młodych Naukowców, online, 24-28.08.2020
6. Stypendium Rektora Uniwersytetu Warszawskiego dla najlepszych studentów w roku akademickim 2020/2021

Działalność popularyzatorska

1. Członek panelu eksperckiego oceniającego projekty uczniów podczas Festiwalu Nauki w Szkole Podstawowej nr 4 w Sochaczewie (2026)
2. Pokazy do licznych wykładów dla grup szkolnych oraz wykładów otwartych organizowanych przez Warszawski Oddział Polskiego Towarzystwa Fizycznego i Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
3. Prezenter na filmie edukacyjnym na temat działania laboratorium (*Fourierowska spektroskopia w podczerwieni w Layered Materials Laboratory*) przygotowanego w ramach IPT 2021 Lab Tours
4. Przeprowadzenie warsztatu podczas Festiwalu Nauki 2020, tytuł warsztatu: Trzy proste sposoby na otrzymywanie atomowo cienkich warstw azotku boru (BN)

Opieka nad pracami dyplomowymi

Podczas realizacji doktoratu trzykrotnie pełniłem rolę współopiekuna studentów prac dyplomowych dla studentów studiów licencjackich.

- 2026: Izabela Rogala, Identyfikacja politypu w epitaksjalnym azotku boru z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, wspólnie z prof. Andrzejem Wysmołkiem
- 2024: Lena Miler, Sterowanie przerwą energetyczną epitaksjalnego azotku boru przez domieszkowanie glinem, wspólnie z prof. Andrzejem Wysmołkiem
- 2024: Łukasz Grzegorzówka, Wpływ promieniowania gamma oraz neutronów termicznych na właściwości optyczne warstw epitaksjalnych azotku boru, wspólnie z prof. Andrzejem Wysmołkiem

Bibliografia

- [1] K.S. Novoselov, Development and applications of mesoscopic hall microprobes, (2004). <https://repository.ubn.ru.nl/handle/2066/19519> (accessed February 2, 2026).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* (1979). 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896>.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 2005 438:7065 438 (2005) 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- [4] C.H. Park, L. Yang, Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, New Generation of Massless Dirac Fermions in Graphene under External Periodic Potentials, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 126804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.126804>.
- [5] C.H. Park, L. Yang, Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials, *Nature Physics* 2008 4:3 4 (2008) 213–217. <https://doi.org/10.1038/nphys890>.
- [6] A. De Martino, L. Dell’Anna, R. Egger, Magnetic Confinement of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 066802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.066802>.
- [7] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2907977/325960>.
- [8] H. Malekpour, K.H. Chang, J.C. Chen, C.Y. Lu, D.L. Nika, K.S. Novoselov, A.A. Balandin, Thermal Conductivity of Graphene Laminate, *Nano Lett.* 14 (2014) 5155–5161. <https://doi.org/10.1021/NL501996V>.
- [9] C. Cai, T. Wang, G. Qu, Z. Feng, High thermal conductivity of graphene and structure defects: Prospects for thermal applications in graphene sheets, *Chinese Chemical Letters* 32 (2021) 1293–1298. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2020.10.030>.
- [10] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 2007 6:3 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [11] I. Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures, *Nano Lett.* 8 (2008) 4283–4287. <https://doi.org/10.1021/NL8019938>.
- [12] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [13] P. Kim, Graphene and Relativistic Quantum Physics, *Progress in Mathematical Physics* 71 (2017) 1–23. https://doi.org/10.1007/978-3-319-32536-1_1.
- [14] T.Z. Win, C.W. Aung, G. Khandal, S. Ghosh, Graphene is neither relativistic nor non-relativistic: thermodynamics aspects, *Pramana* 2024 99:1 99 (2025) 28-. <https://doi.org/10.1007/S12043-024-02888-Y>.
- [15] A. Shytov, M. Rudner, N. Gu, M. Katsnelson, L. Levitov, Atomic collapse, Lorentz boosts, Klein scattering, and other quantum-relativistic phenomena in graphene, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1087–1093. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2009.02.043>.
- [16] K.I. Bolotin, Electronic transport in graphene: towards high mobility, *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices* (2014) 199–227. <https://doi.org/10.1533/9780857099334.3.199>.
- [17] H. Hirai, H. Tsuchiya, Y. Kamakura, N. Mori, M. Ogawa, Electron mobility calculation for graphene on substrates, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4893650/1014553>.

- [18] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2008.02.024>.
- [19] Y.W. Sun, D.G. Papageorgiou, C.J. Humphreys, D.J. Dunstan, P. Puech, J.E. Proctor, C. Bousige, D. Machon, A. San-Miguel, Mechanical properties of graphene, *Appl. Phys. Rev.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0040578/1056728>.
- [20] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.07.004>.
- [21] Graphene research, innovation and collaboration | Graphene Flagship, (n.d.). <https://graphene-flagship.eu/about/our-story> (accessed February 2, 2026).
- [22] The 2010 Nobel Prize in Physics - Press release - NobelPrize.org, (n.d.). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/> (accessed February 2, 2026).
- [23] W. Jing, J. Wang, X. Yang, G. Yi, S. Wan, Synergistic Mechanism of Two-Dimensional Layered G/MoS₂/h-BN Ternary Composite Additives on the Tribological Properties of Lubricating Grease, *ACS Omega* 10 (2025) 41089–41103. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.5C03694>.
- [24] C. Wu, Z. Liu, J. Ni, K. Yang, H. Yang, X. Li, Improved tribological and bearing vibration performance of calcium sulfonate complex grease dispersed with MoS₂ and oxide nanoparticles, *Proc. Inst. Mech. Eng. C J. Mech. Eng. Sci.* 237 (2023) 1941–1955. <https://doi.org/10.1177/09544062221132191>.
- [25] X. Wei, W. Li, X. Fan, M. Zhu, MoS₂-functionalized attapulgite hybrid toward high-performance thickener of lubricating grease, *Tribol. Int.* 179 (2023) 108135. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2022.108135>.
- [26] Y. Xia, Y. Wang, C. Hu, X. Feng, Conductivity and tribological properties of IL-PANI/WS₂ composite material in lithium complex grease, *Friction* 2022 11:6 11 (2022) 977–991. <https://doi.org/10.1007/S40544-022-0638-1>.
- [27] W. Chen, Y. Xia, Y. Zhang, Enhanced Lubricating Performance and Conductive Ability of Polyurea Grease by Metal Oxide Modified Tungsten Disulfide Composites, *Tribology Letters* 2025 73:2 73 (2025) 74-. <https://doi.org/10.1007/S11249-025-02006-Y>.
- [28] Z.L. Cheng, X.X. Qin, Study on friction performance of graphene-based semi-solid grease, *Chinese Chemical Letters* 25 (2014) 1305–1307. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2014.03.010>.
- [29] X. Fan, Y. Xia, L. Wang, W. Li, Multilayer graphene as a lubricating additive in bentone grease, *Tribol. Lett.* 55 (2014) 455–464. <https://doi.org/10.1007/S11249-014-0369-1/FIGURES/8>.
- [30] S.S. Rawat, A.P. Harsha, A. Chouhan, O.P. Khatri, Effect of Graphene-Based Nanoadditives on the Tribological and Rheological Performance of Paraffin Grease, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (2020) 2235–2247. <https://doi.org/10.1007/S11665-020-04789-8>.
- [31] Y. Cheng, Y. Bu, P. Guan, Y. Yang, J. Qing, Tribological properties of hexagonal boron nitride nanoparticles as a lubricating grease additive, *Lubrication Science* 35 (2023) 449–458. <https://doi.org/10.1002/LS.1651>.
- [32] P. Jia, X. Zhang, L. An, Y. Yu, L. chang Qin, Highly thermally conductive and anti-corrosive silicone grease enabled using unique hexagonal boron nitride nanosheet/alumina microsphere-based hierarchical structure for heat dissipation in a humid environment, *Ceram. Int.* 50 (2024) 54256–54268. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.10.282>.
- [33] S. Senyk, K. Gocman, M. Skolniak, T. Białecki, T. Kałdoński, Effect of Nanoparticles and Microparticles of Hexagonal Boron Nitride on Structure, Thermal and Mechanical Stability of Lithium and Calcium Greases, *Tribology Letters* 2024 72:4 72 (2024) 107-. <https://doi.org/10.1007/S11249-024-01912-X>.

- [34] M.M. Fiume, W.F. Bergfeld, D. V. Belsito, R.A. Hill, C.D. Klaassen, D.C. Liebler, J.G. Marks, R.C. Shank, T.J. Slaga, P.W. Snyder, F.A. Andersen, L.J. Gill, Safety Assessment of Boron Nitride as Used in Cosmetics, *Int. J. Toxicol.* 34 (2015) 53S-60S. <https://doi.org/10.1177/1091581815617793>.
- [35] M. Carlin, S. Sosa, V.J. González, A. Tubaro, E. Vázquez, M. Prato, M. Pelin, Skin biocompatibility of hexagonal boron nitride: An in vitro study on HaCaT keratinocytes and 3D reconstructed human epidermis, *J. Hazard. Mater.* 494 (2025) 138449. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2025.138449>.
- [36] S.M. Young, C.L. Kane, Dirac Semimetals in Two Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 126803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.126803>.
- [37] Q. Lu, P.V.S. Reddy, H. Jeon, A.R. Mazza, M. Brahlek, W. Wu, S.A. Yang, J. Cook, C. Conner, X. Zhang, A. Chakraborty, Y.T. Yao, H.J. Tien, C.H. Tseng, P.Y. Yang, S.W. Lien, H. Lin, T.C. Chiang, G. Vignale, A.P. Li, T.R. Chang, R.G. Moore, G. Bian, Realization of a two-dimensional Weyl semimetal and topological Fermi strings, *Nature Communications* 2024 15:1 15 (2024) 6001-. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50329-6>.
- [38] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan, Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8859–8876. <https://doi.org/10.1039/C5CS00507H>.
- [39] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nature Reviews Materials* 2017 2:8 2 (2017) 17033-. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [40] K.F. Mak, J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nature Photonics* 2016 10:4 10 (2016) 216–226. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.282>.
- [41] H. Liu, Y. Du, Y. Deng, P.D. Ye, Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2732–2743. <https://doi.org/10.1039/C4CS00257A>.
- [42] C.R. Ryder, J.D. Wood, S.A. Wells, M.C. Hersam, Chemically Tailoring Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Black Phosphorus, *ACS Nano* 10 (2016) 3900–3917. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.6B01091>.
- [43] T. Knobloch, Y.Y. Illarionov, F. Ducry, C. Schleich, S. Wachter, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Mueller, M. Waltl, M. Lanza, M.I. Vexler, M. Luisier, T. Grasser, The performance limits of hexagonal boron nitride as an insulator for scaled CMOS devices based on two-dimensional materials, *Nature Electronics* 2021 4:2 4 (2021) 98–108. <https://doi.org/10.1038/s41928-020-00529-x>.
- [44] D.O. Scanlon, G.W. Watson, D.J. Payne, G.R. Atkinson, R.G. Egdell, D.S.L. Law, Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 4636–4645. <https://doi.org/10.1021/JP9093172>.
- [45] D. Andres-Penares, M. Brotons-Gisbert, C. Bonato, J.F. Sánchez-Royo, B.D. Gerardot, Optical and dielectric properties of MoO₃ nanosheets for van der Waals heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0066219/40945>.
- [46] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D.R. Klein, R. Cheng, K.L. Seyler, Di. Zhong, E. Schmidgall, M.A. McGuire, D.H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, X. Xu, Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit, *Nature* 2017 546:7657 546 (2017) 270–273. <https://doi.org/10.1038/nature22391>.
- [47] C.K. Singh, M. Kabir, Room-temperature ferromagnetism in two-dimensional CrBr₃, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 084407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.084407>.
- [48] C. Huang, Y. Du, H. Wu, H. Xiang, K. Deng, E. Kan, Prediction of Intrinsic Ferromagnetic Ferroelectricity in a Transition-Metal Halide Monolayer, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 147601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.147601>.

- [49] Z. Zhang, J. Shang, C. Jiang, A. Rasmita, W. Gao, T. Yu, Direct Photoluminescence Probing of Ferromagnetism in Monolayer Two-Dimensional CrBr₃, *Nano Lett.* 19 (2019) 3138–3142. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.9B00553>.
- [50] A.R. Wildes, H.M. Rønnow, B. Rössli, M.J. Harris, K.W. Godfrey, Static and dynamic critical properties of the quasi-two-dimensional antiferromagnet MnPS, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 094422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.094422>.
- [51] D.P. Kozlenko, O.N. Lis, N.T. Dang, M. Coak, J.G. Park, E. V. Lukin, S.E. Kichanov, N.O. Golosova, I.Y. Zel, B.N. Savenko, High-pressure effects on structural, magnetic, and vibrational properties of van der Waals antiferromagnet MnPS, *Phys. Rev. Mater.* 8 (2024) 024402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.024402>.
- [52] Y.J. Sun, Q.H. Tan, X.L. Liu, Y.F. Gao, J. Zhang, Probing the Magnetic Ordering of Antiferromagnetic MnPS₃ by Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 3087–3093. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.9B00758>.
- [53] D.J. Gillard, D. Wolverson, O.M. Hutchings, A.I. Tartakovskii, Spin-order-dependent magneto-elastic coupling in two dimensional antiferromagnetic MnPSe₃ observed through Raman spectroscopy, *Npj 2D Materials and Applications* 2024 8:1 8 (2024) 6-. <https://doi.org/10.1038/s41699-024-00441-4>.
- [54] S.M. Nair, R.S. Patel, Spin-flop phase transitions in vdW antiferromagnet MnPSe₃, *Appl. Phys. Lett.* 125 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0218916/3309660>.
- [55] J. Liao, Z. Huang, Y. Shangguan, B. Zhang, S. Cheng, H. Xu, R. Kajimoto, K. Kamazawa, S. Bao, J. Wen, Spin and lattice dynamics in the van der Waals antiferromagnet MnPSe, *Phys. Rev. B* 109 (2024) 224411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.224411>.
- [56] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 235319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235319>.
- [57] G. Zhang, A. Chaves, S. Huang, F. Wang, Q. Xing, T. Low, H. Yan, Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus, *Sci. Adv.* 4 (2018). <https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAP9977>.
- [58] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [59] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/NL903868W>.
- [60] S.W. Han, H. Kwon, S.K. Kim, S. Ryu, W.S. Yun, D.H. Kim, J.H. Hwang, J.S. Kang, J. Baik, H.J. Shin, S.C. Hong, Band-gap transition induced by interlayer van der Waals interaction in MoS₂, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 045409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045409>.
- [61] Y.C. Lin, R.K. Ghosh, R. Addou, N. Lu, S.M. Eichfeld, H. Zhu, M.Y. Li, X. Peng, M.J. Kim, L.J. Li, R.M. Wallace, S. Datta, J.A. Robinson, Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures, *Nature Communications* 2015 6:1 6 (2015) 7311-. <https://doi.org/10.1038/ncomms8311>.
- [62] Y. Liu, N.O. Weiss, X. Duan, H.C. Cheng, Y. Huang, X. Duan, Van der Waals heterostructures and devices, *Nature Reviews Materials* 2016 1:9 1 (2016) 16042-. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>.
- [63] S.H. Yang, Y.T. Yao, Y. Xu, C.Y. Lin, Y.M. Chang, Y.W. Suen, H. Sun, C.H. Lien, W. Li, Y.F. Lin, Atomically thin van der Waals tunnel field-effect transistors and its potential for applications, *Nanotechnology* 30 (2019) 105201. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AAF765>.
- [64] A.K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 2013 499:7459 499 (2013) 419–425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.

- [65] R.S. Pease, Crystal structure of boron nitride, *Nature* 165 (1950) 722–723. <https://doi.org/10.1038/165722B0>.
- [66] G. Cassaboïs, P. Valvin, B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nat. Photonics* 10 (2016) 262–266. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>.
- [67] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal, *Nature Materials* 2004 3:6 3 (2004) 404–409. <https://doi.org/10.1038/nmat1134>.
- [68] K. Ludwiczak, A.K. Dąbrowska, J. Binder, M. Tokarczyk, J. Iwański, B. Kurowska, J. Turczyński, G. Kowalski, R. Bożek, R. Stępniewski, W. Pacuski, A. Wyszomolek, Heteroepitaxial Growth of High Optical Quality, Wafer-Scale van der Waals Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 47904–47911. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11867>.
- [69] K. Ludwiczak, A.K. Dąbrowska, J. Kucharek, J. Rogoża, M. Tokarczyk, R. Bożek, M. Gryglas-Borysiewicz, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Binder, W. Pacuski, A. Wyszomolek, Large-Area Growth of High-Optical-Quality MoSe₂/hBN Heterostructures with Tunable Charge Carrier Concentration, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16 (2024) 49710. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.4C12559>.
- [70] W. Wang, Y. Wang, J. He, et al., monolayer J. Carlos Alvarez, M. Tuan Dau, A. Marty, S. Vishwanath, X. Liu, S. Rouvimov, K. Oreszczuk, W. Pacuski, A. Rodek, M. Raczy, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki, Short excitonic lifetimes of MoSe₂ monolayers grown by molecular beam epitaxy on the hexagonal boron nitride, *2d Mater.* 11 (2024) 025029. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AD3135>.
- [71] A.K. Szczerba, J. Kucharek, J. Pawłowski, T. Taniguchi, K. Watanabe, W. Pacuski, Molecular Beam Epitaxy Growth of Cadmium Telluride Structures on Hexagonal Boron Nitride, *ACS Omega* 8 (2023) 44745–44750. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C05699>.
- [72] 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. Kazimierczuk, 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 Lett.* 20 (2020) 3058–3066. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.9B04998>.
- [73] Z. Zhang, S. Hu, J. Chen, B. Li, Hexagonal boron nitride: a promising substrate for graphene with high heat dissipation, *Nanotechnology* 28 (2017) 225704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AA6E49>.
- [74] 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, *Nature Nanotechnology* 2010 5:10 5 (2010) 722–726. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>.
- [75] L. Martini, V. Mišević, D. Esteban, J. Azpeitia, S. Pezzini, P. Paletti, M.W. Ochapski, D. Convertino, M.G. Hernandez, I. Jimenez, C. Coletti, Scalable High-Mobility Graphene/hBN Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 37794–37801. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.3C06120>.
- [76] J. Binder, J. Howarth, F. Withers, M.R. Molas, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Faugeras, A. Wyszomolek, M. Danovich, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, K.S. Novoselov, M. Potemski, A. Kozikov, Upconverted electroluminescence via Auger scattering of interlayer excitons in van der Waals heterostructures, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1038/S41467-019-10323-9>.
- [77] W. Xu, D. Kozawa, Y. Zhou, Y. Wang, Y. Sheng, T. Jiang, M.S. Strano, J.H. Warner, Controlling Photoluminescence Enhancement and Energy Transfer in WS₂/hBN/WS₂ Vertical Stacks by Precise Interlayer Distances, *Small* 16 (2020) 1905985. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201905985>.
- [78] W. Xu, D. Kozawa, Y. Liu, Y. Sheng, K. Wei, V.B. Koman, S. Wang, X. Wang, T. Jiang, M.S. Strano, J.H. Warner, Determining the Optimized Interlayer Separation Distance in Vertical Stacked 2D WS₂/hBN/MoS₂ Heterostructures for Exciton Energy Transfer, *Small* 14 (2018) 1703727. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201703727>.

- [79] Gayatri, M. Arfaoui, D. Das, T. Kazimierczuk, S. Ayari, N. Zawadzka, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Babiński, S.K. Nayak, M.R. Molas, A. Karmakar, Fast interlayer energy transfer from the lower bandgap MoS₂ to the higher bandgap WS₂, *Npj 2D Materials and Applications* 2026 (2026). <https://doi.org/10.1038/S41699-026-00661-W>.
- [80] A. Karmakar, A. Al-Mahboob, C.E. Petoukhoff, O. Kravchyna, N.S. Chan, T. Taniguchi, K. Watanabe, K.M. Dani, Dominating Interlayer Resonant Energy Transfer in Type-II 2D Heterostructure, *ACS Nano* 16 (2022) 3861–3869. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.1C08798>.
- [81] G. Chilkoor, K. Jawaharraj, B. Vemuri, A. Kutana, M. Tripathi, D. Kota, T. Arif, T. Filleter, A.B. Dalton, B.I. Yakobson, M. Meyyappan, M.M. Rahman, P.M. Ajayan, V. Gadhamshetty, Hexagonal Boron Nitride for Sulfur Corrosion Inhibition, *ACS Nano* 14 (2020) 14809–14819. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.0C03625>.
- [82] A. Falin, Q. Cai, E.J.G. Santos, D. Scullion, D. Qian, R. Zhang, Z. Yang, S. Huang, K. Watanabe, T. Taniguchi, M.R. Barnett, Y. Chen, R.S. Ruoff, L.H. Li, Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions, *Nature Communications* 2017 8:1 8 (2017) 15815-. <https://doi.org/10.1038/ncomms15815>.
- [83] Q. Peng, W. Ji, S. De, Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 56 (2012) 11–17. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2011.12.029>.
- [84] H. Zhao, Q. Zhou, Y. Wang, J. Wang, H. Ding, S. Li, X. Guo, W. Wang, L. Gao, Enhanced performance and long-term stability of 2D photodetectors through hexagonal boron nitride encapsulation, *Appl. Phys. Lett.* 126 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0244991/3330596>.
- [85] S. Ahn, G. Kim, P.K. Nayak, S.I. Yoon, H. Lim, H.J. Shin, H.S. Shin, Prevention of Transition Metal Dichalcogenide Photodegradation by Encapsulation with h-BN Layers, *ACS Nano* 10 (2016) 8973–8979. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.6B05042>.
- [86] O. Adeniran, Z.F. Liu, Dielectric screening at TMD:hBN interfaces: Monolayer-to-bulk transition, local-field effect, and spatial dependence, *Phys. Rev. Mater.* 7 (2023) 054001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.054001>.
- [87] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, M. Manca, T. Amand, P. Renucci, S. Tongay, X. Marie, B. Urbaszek, Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in MoS₂-based van der Waals heterostructures, *Phys. Rev. X* 7 (2017) 021026. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVVX.7.021026/>.
- [88] H.H. Fang, B. Han, C. Robert, M.A. Semina, D. Lagarde, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, B. Urbaszek, M.M. Glazov, X. Marie, Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* 123 (2019) 067401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.067401>.
- [89] H. Kim, C.S. Chang, S. Lee, J. Jiang, J. Jeong, M. Park, Y. Meng, J. Ji, Y. Kwon, X. Sun, W. Kong, H.S. Kum, S.H. Bae, K. Lee, Y.J. Hong, J. Shi, J. Kim, Remote epitaxy, *Nature Reviews Methods Primers* 2022 2:1 2 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00122-w>.
- [90] B.I. Park, J. Kim, K. Lu, X. Zhang, S. Lee, J.M. Suh, D.H. Kim, H. Kim, J. Kim, Remote Epitaxy: Fundamentals, Challenges, and Opportunities, *Nano Lett.* 24 (2024) 2939–2952. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.3C04465/>.
- [91] J. Ji, H.M. Kwak, J. Yu, S. Park, J.H. Park, H. Kim, S. Kim, S. Kim, D.S. Lee, H.S. Kum, Understanding the 2D-material and substrate interaction during epitaxial growth towards successful remote epitaxy: a review, *Nano Convergence* 2023 10:1 10 (2023) 1–21. <https://doi.org/10.1186/S40580-023-00368-4>.
- [92] M. Park, T. Maekawa, K. Hwang, J. Cable, W. Noriyuki, K. Choi, Y.-K. Noh, Y. Oh, Y. Baek, K. Lee, Remote epitaxy and freestanding wide bandgap semiconductor membrane technology, *Nature Reviews Electrical Engineering* 2024 1:10 1 (2024) 680–689. <https://doi.org/10.1038/s44287-024-00091-0>.

- [93] J. Shin, H. Kim, S. Sundaram, J. Jeong, B.I. Park, C.S. Chang, J. Choi, T. Kim, M. Saravanapavanantham, K. Lu, S. Kim, J.M. Suh, K.S. Kim, M.K. Song, Y. Liu, K. Qiao, J.H. Kim, Y. Kim, J.H. Kang, J. Kim, D. Lee, J. Lee, J.S. Kim, H.E. Lee, H. Yeon, H.S. Kum, S.H. Bae, V. Bulovic, K.J. Yu, K. Lee, K. Chung, Y.J. Hong, A. Ougazzaden, J. Kim, Vertical full-colour micro-LEDs via 2D materials-based layer transfer, *Nature* 2023 614:7946 614 (2023) 81–87. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05612-1>.
- [94] L. Schué, L. Sponza, A. Plaud, H. Bensalah, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019) 067401. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.122.067401>.
- [95] C. Elias, G. Fugallo, P. Valvin, C. L'Henoret, J. Li, J.H. Edgar, F. Sottile, M. Lazzeri, A. Ouerghi, B. Gil, G. Cassaboïs, Flat Bands and Giant Light-Matter Interaction in Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 127 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.137401>.
- [96] D.A. Laleyan, W. Lee, Y. Zhao, Y. Wu, P. Wang, J. Song, E. Kioupakis, Z. Mi, Epitaxial hexagonal boron nitride with high quantum efficiency, *APL Mater.* 11 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0142242/2887572>.
- [97] D.J. Gargas, H. Gao, H. Wang, P. Yang, High Quantum Efficiency of Band-Edge Emission from ZnO Nanowires, *Nano Lett.* 11 (2011) 3792–3796. <https://doi.org/10.1021/NL201850K>.
- [98] M.A.M. Al-Suleiman, A. Bakin, A. Waag, Mechanisms for high internal quantum efficiency of ZnO nanorods, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3226071/145601>.
- [99] Z.B. Jing, W.L. Wang, Q.Y. Wu, Z. Chen, Y.P. Wu, L. Peng, Z.C. Yang, X.H. Cai, P. Zhu, Z.L. Chen, K.G. Linden, Far-UVC (222 nm) Suppresses Bacterial UV Resistance and Repair through Inhibition of DNA Repair Pathways, *Environ. Sci. Technol.* 60 (2025) 1368–1377. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.5C09803>.
- [100] A. Espaldon, K. Oguma, Conformation-dependent UV inactivation efficiency of a conjugative, multi-drug resistant plasmid, *J. Hazard. Mater.* 460 (2023) 132324. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132324>.
- [101] H. Amano, R. Collazo, C. De Santi, S. Einfeldt, M. Funato, J. Glaab, S. Hagedorn, A. Hirano, H. Hirayama, R. Ishii, Y. Kashima, Y. Kawakami, R. Kirste, M. Kneissl, R. Martin, F. Mehnke, M. Meneghini, A. Ougazzaden, P.J. Parbrook, S. Rajan, P. Reddy, F. Römer, J. Ruschel, B. Sarkar, F. Scholz, L.J. Schowalter, P. Shields, Z. Sitar, L. Sulmoni, T. Wang, T. Wernicke, M. Weyers, B. Witzigmann, Y.R. Wu, T. Wunderer, Y. Zhang, The 2020 UV emitter roadmap, *J. Phys. D Appl. Phys.* 53 (2020) 503001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ABA64C>.
- [102] T.T. Tran, K. Bray, M.J. Ford, M. Toth, I. Aharonovich, Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers, *Nature Nanotechnology* 2015 11:1 11 (2015) 37–41. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>.
- [103] A. Sajid, M.J. Ford, J.R. Reimers, Single-photon emitters in hexagonal boron nitride: a review of progress, *Reports on Progress in Physics* 83 (2020) 044501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/AB6310>.
- [104] Z.-Q. Xu, C. Elbadawi, T. Trong Tran, M. Kianinia, X. Li, D. Liu, T.B. Hoffman, M. Nguyen, S. Kim, J.H. Edgar, X. Wu, L. Song, S. Ali, M. Ford, M. Toth, I. Aharonovich, Single photon emission from plasma treated 2D hexagonal boron nitride †, *Nanoscale COMMUNICATION Cite This: Nanoscale* 10 (2018) 7957. <https://doi.org/10.1039/c7nr08222c>.
- [105] R. Camphausen, L. Marini, S.A. Tawfik, T.T. Tran, M.J. Ford, S. Palomba, Observation of near-infrared sub-Poissonian photon emission in hexagonal boron nitride at room temperature, *APL Photonics* 5 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0008242/123626>.
- [106] K. Yamamura, N. Coste, H.Z.J. Zeng, M. Toth, M. Kianinia, I. Aharonovich, Quantum efficiency of the B-center in hexagonal boron nitride, *Nanophotonics* 14 (2025) 1715–1720. <https://doi.org/10.1515/NANOPH-2024-0412/XML>.

- [107] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L.H.G. Tizei, A. Zobelli, Bright UV Single Photon Emission at Point Defects in h-BN, *Nano Lett.* 16 (2016) 4317–4321. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.6B01368>.
- [108] E.A. Mejia, J.M. Woods, A. Adhikari, C. Singh, T. Taniguchi, K. Watanabe, V. Bisogni, Z. Sofer, J. Pelliciari, G. Grosso, Dynamic Interplay of Nonlocal Recombination Pathways in Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride, *The Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025) 2044–2053. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.4C07147>.
- [109] T.T. Tran, C. Elbadawi, D. Totonjian, C.J. Lobo, G. Grosso, H. Moon, D.R. Englund, M.J. Ford, I. Aharonovich, M. Toth, Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride, *ACS Nano* 10 (2016) 50. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03602>.
- [110] G. Grosso, H. Moon, B. Lienhard, S. Ali, D.K. Efetov, M.M. Furchi, P. Jarillo-Herrero, M.J. Ford, I. Aharonovich, D. Englund, Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride, *Nature Communications* 2017 8:1 8 (2017) 705-. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00810-2>.
- [111] A. Chatterjee, A. Biswas, A.S. Fuhr, T. Terlier, B.G. Sumpter, P.M. Ajayan, I. Aharonovich, S. Huang, Room-temperature high-purity single-photon emission from carbon-doped boron nitride thin films, *Science Advances* 11 (2025) 2899. <https://doi.org/10.1126/SCIADV.ADV2899>.
- [112] I. Aharonovich, J.P. Tetienne, M. Toth, Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride, *Nano Lett.* 22 (2022) 9227–9235. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.2C03743>.
- [113] D. Wigger, R. Schmidt, O. Del Pozo-Zamudio, J.A. Preuß, P. Tonndorf, R. Schneider, P. Steeger, J. Kern, Y. Khodaei, J. Sperling, S.M. De Vasconcellos, R. Bratschitsch, T. Kuhn, Phonon-assisted emission and absorption of individual color centers in hexagonal boron nitride, *2d Mater.* 6 (2019) 035006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AB1188>.
- [114] K. Anar, B.A. Hanedar, R. Kavkhani, M. Cengiz, O. Onbasli, Predictive Design of Defect States in Hexagonal Boron Nitride for Telecommunication-Band Quantum Emission, (2026).
- [115] A. Al-Juboori, H.Z.J. Zeng, M.A.P. Nguyen, X. Ai, A. Laucht, A. Solntsev, M. Toth, R. Malaney, I. Aharonovich, Quantum Key Distribution Using a Quantum Emitter in Hexagonal Boron Nitride, *Adv. Quantum Technol.* 6 (2023) 2300038. <https://doi.org/10.1002/QUTE.202300038>.
- [116] C. Cholsuk, A. Çakan, S. Suwanna, T. Vogl, Identifying Electronic Transitions of Defects in Hexagonal Boron Nitride for Quantum Memories, *Adv. Opt. Mater.* 12 (2024) 2302760. <https://doi.org/10.1002/ADOM.202302760>.
- [117] A. Kubanek, Coherent Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride, *Adv. Quantum Technol.* 5 (2022) 2200009. <https://doi.org/10.1002/QUTE.202200009>.
- [118] A.B.D. al jalali wal ikram Shaik, P. Palla, Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources, *Scientific Reports* 2021 11:1 11 (2021) 12285-. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90804-4>.
- [119] Home, (n.d.). <https://quick3.de/> (accessed February 2, 2026).
- [120] P.J.J. Kok, P. Netherlands Energy Research Foundation, Capture of thermal neutrons in ¹⁰B and ⁶Li, (1986). <https://inis.iaea.org/records/cajkh-qkz74> (accessed February 2, 2026).
- [121] Cross Section Table (5-B-10), (n.d.). <https://www.ndc.jaea.go.jp/cgi-bin/Tab80WWW.cgi?lib=J40&iso=B010> (accessed February 2, 2026).
- [122] S.A.R. Wynchank, A.E. Cox, C.H. Collie, The thermal neutron capture cross section of a natural boron, *Nuclear Physics* 62 (1965) 491–496. [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(65\)90494-3](https://doi.org/10.1016/0029-5582(65)90494-3).
- [123] W.H. Jin, C. Seldon, M. Butkus, W. Sauerwein, H.B. Giap, A Review of Boron Neutron Capture Therapy: Its History and Current Challenges, *Int. J. Part. Ther.* 9 (2022) 71–82. <https://doi.org/10.14338/IJPT-22-00002.1>.

- [124] K. Nedunchezian, N. Aswath, M. Thiruppathy, S. Thirugnanamurthy, Boron Neutron Capture Therapy - A Literature Review, *J. Clin. Diagn. Res.* 10 (2016) ZE01. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2016/19890.9024>.
- [125] A. Maity, T.C. Doan, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Realization of highly efficient hexagonal boron nitride neutron detectors, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 72101. <https://doi.org/10.1063/1.4960522/32481>.
- [126] A. Tingsuwatit, A. Maity, S.J. Grenadier, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Boron nitride neutron detector with the ability for detecting both thermal and fast neutrons, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 232103. <https://doi.org/10.1063/5.0093591/2833667>.
- [127] A. Maity, S.J. Grenadier, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Hexagonal boron nitride neutron detectors with high detection efficiencies, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 44501. <https://doi.org/10.1063/1.5017979/347064>.
- [128] W.H.B. Esq., XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 21 (1842) 270–277. <https://doi.org/10.1080/14786444208621545>.
- [129] X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M.A. Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, A. Bachtold, A.H. Macdonald, D.K. Efetov, Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene, *Nature* 574 (2019) 653. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1695-0>.
- [130] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S.L. Tomarken, J.Y. Luo, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R.C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero, Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices, (2018). <https://doi.org/10.1038/nature26154>.
- [131] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices, (2018). <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- [132] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A.F. Young, C.R. Dean, Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene, *Science* (1979). 363 (2019) 1059–1064. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAV1910>.
- [133] A.L. Sharpe, E.J. Fox, A.W. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M.A. Kastner, D. Goldhaber-Gordon, Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene, *Science* (1979). 365 (2019) 605–608. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAW3780>.
- [134] M. Alexeev, D.A. Ruiz-Tijerina, M. Danovich, M.J. Hamer, D.J. Terry, P.K. Nayak, S. Ahn, S. Pak, J. Lee, J.I. Sohn, M.R. Molas, M. Koperski, K. Watanabe, T. 10, K.S. Novoselov, V. Gorbachev, H.S. Shin, V.I. Fal'ko, A.I. Tartakovskii, Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures, (n.d.). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0986-9>.
- [135] K. Tran, G. Moody, F. Wu, X. Lu, J. Choi, K. Kim, A. Rai, D.A. Sanchez, J. Quan, A. Singh, J. Embley, A. Zepeda, M. Campbell, T. Autry, T. Taniguchi, K. Watanabe, N. Lu, S.K. Banerjee, K.L. Silverman, S. Kim, E. Tutuc, L. Yang, A.H. MacDonald, X. Li, Evidence for moiré excitons in van der Waals heterostructures, *Nature* 2019 567:7746 567 (2019) 71–75. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0975-z>.
- [136] K.L. Seyler, P. Rivera, H. Yu, N.P. Wilson, E.L. Ray, D.G. Mandrus, J. Yan, W. Yao, X. Xu, Signatures of moiré-trapped valley excitons in MoSe₂/WSe₂ heterobilayers, *Nature* 2019 567:7746 567 (2019) 66–70. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0957-1>.
- [137] C. Jin, E.C. Regan, A. Yan, M. Iqbal Bakti Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, F. Wang, Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices, *Nature* 2019 567:7746 567 (2019) 76–80. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0976-y>.

- [138] H. Yu, G. Bin Liu, J. Tang, X. Xu, W. Yao, Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices, *Sci. Adv.* 3 (2017). <https://doi.org/10.1126/SCIADV.1701696>.
- [139] X. Lu, X. Li, L. Yang, Modulated interlayer exciton properties in a two-dimensional moiré crystal, *Phys. Rev. B* 100 (2019) 155416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.155416>.
- [140] M. Serlin, C.L. Tschirhart, H. Polshyn, Y. Zhang, J. Zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Balents, A.F. Young, Intrinsic quantized anomalous Hall effect in a moiré heterostructure, *Science* (1979). 367 (2020) 900–903. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAY5533>.
- [141] Y.H. Zhang, D. Mao, T. Senthil, Twisted bilayer graphene aligned with hexagonal boron nitride: Anomalous Hall effect and a lattice model, *Phys. Rev. Res.* 1 (2019) 033126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.1.033126>.
- [142] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [143] Z. Hennighausen, C. Lane, A. Benabbas, K. Mendez, M. Eggenberger, P.M. Champion, J.T. Robinson, A. Bansil, S. Kar, Oxygen-Induced In Situ Manipulation of the Interlayer Coupling and Exciton Recombination in Bi₂Se₃/MoS₂ 2D Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 15913–15921. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B02929>.
- [144] Z. Hennighausen, I. Bilgin, C. Casey, S. Kar, Widely tunable Bi₂Se₃/transition metal dichalcogenide 2D heterostructures for write-read-erase-reuse applications, *2d Mater.* 6 (2019) 041003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AB33B5>.
- [145] M.R. Rosenberger, H.J. Chuang, M. Phillips, V.P. Oleshko, K.M. McCreary, S. V. Sivaram, C.S. Hellberg, B.T. Jonker, Twist Angle-Dependent Atomic Reconstruction and Moiré Patterns in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures, *ACS Nano* 14 (2020) 4550–4558. <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.0C00088>.
- [146] J. Yan, C. Ma, Y. Huang, G. Yang, J.H. Yan, C.R. Ma, Y.C. Huang, G.W. Yang, Tunable Control of Interlayer Excitons in WS₂/MoS₂ Heterostructures via Strong Coupling with Enhanced Mie Resonances, *Advanced Science* 6 (2019) 1802092. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201802092>.
- [147] R. He, T.F. Chung, C. Delaney, C. Keiser, L.A. Jauregui, P.M. Shand, C.C. Chancey, Y. Wang, J. Bao, Y.P. Chen, Observation of Low Energy Raman Modes in Twisted Bilayer Graphene, *Nano Lett.* 13 (2013) 3594–3601. <https://doi.org/10.1021/NL4013387>.
- [148] R.W. Havener, H. Zhuang, L. Brown, R.G. Hennig, J. Park, Angle-Resolved Raman Imaging of Interlayer Rotations and Interactions in Twisted Bilayer Graphene, *Nano Lett.* 12 (2012) 3162–3167. <https://doi.org/10.1021/NL301137K>.
- [149] J. Bin Wu, X. Zhang, M. Ijäs, W.P. Han, X.F. Qiao, X.L. Li, D.S. Jiang, A.C. Ferrari, P.H. Tan, Resonant Raman spectroscopy of twisted multilayer graphene, *Nature Communications* 2014 5:1 5 (2014) 5309-. <https://doi.org/10.1038/ncomms6309>.
- [150] C.-H. Yeh, Y.-C. Lin, P.K. Nayak, C.-C. Lu, Z. Liu, K. Suenaga, P.-W. Chiu, Probing interlayer coupling in twisted single-crystal bilayer graphene by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2014) 912–917. <https://doi.org/10.1002/JRS.4571>.
- [151] C.R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K.L. Shepard, J. Hone, P. Kim, Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices, *Nature* 2013 497:7451 497 (2013) 598–602. <https://doi.org/10.1038/nature12186>.
- [152] H. Yoo, R. Engelke, S. Carr, S. Fang, K. Zhang, P. Cazeaux, S.H. Sung, R. Hovden, A.W. Tsen, T. Taniguchi, K. Watanabe, G.C. Yi, M. Kim, M. Luskin, E.B. Tadmor, E. Kaxiras, P. Kim, Atomic and electronic reconstruction at the van der Waals interface in twisted bilayer graphene, *Nature Materials* 2019 18:5 18 (2019) 448–453. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0346-z>.

- [153] L. Wang, Y. Gao, B. Wen, Z. Han, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Koshino, J. Hone, C.R. Dean, Evidence for a fractional fractal quantum Hall effect in graphene superlattices, *Science* (1979). 350 (2015) 1231–1234. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAD2102>.
- [154] H. Bergeron, D. Lebedev, M.C. Hersam, Polymorphism in Post-Dichalcogenide Two-Dimensional Materials, *Chem. Rev.* 121 (2021) 2713–2775. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C00933>.
- [155] R. Li, B. Yang, F. Li, al -, Z. Wang, W. Zhu, A. Singh, S.N. Shirodkar, U. V Waghmare, 1H and 1T polymorphs, structural transitions and anomalous properties of (Mo,W)(S,Se)₂ monolayers: first-principles analysis, *2d Mater.* 2 (2015) 035013. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035013>.
- [156] C. Mattevi, M.S. Sokolikova, Direct synthesis of metastable phases of 2D transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3952–3980. <https://doi.org/10.1039/D0CS00143K>.
- [157] J.H. Kim, H. Sung, G.H. Lee, Phase Engineering of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, *Small Science* 4 (2024) 2300093. <https://doi.org/10.1002/SMSC.202300093>.
- [158] J.Y. Kim, I.H. Kwak, A. Ik, S. Kwon, A. Qadeer, A. Sial, J. Ihsan, G.M. Zewdie, J. Park, H.S. Kang, Stacking polytypes of 1T ' phase Se-rich transition metal diselenide and their electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction †, (2023). <https://doi.org/10.1039/d3ta04127a>.
- [159] L. Liu, P. Feng, X. Shen, Structural and electronic properties of *h*-BN, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 104102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104102>.
- [160] B. Gil, W. Desrat, A. Rousseau, C. Elias, P. Valvin, M. Moret, J. Li, E. Janzen, J.H. Edgar, G. Cassaboais, Polytypes of sp²-Bonded Boron Nitride, *Crystals* (Basel). 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12060782>.
- [161] S. Moon, O.F.N. Okello, A. Rousseau, C.W. Choi, Y. Kim, Y. Park, J. Kim, J. Kim, M. Kim, P. Valvin, J. Cho, K. Watanabe, T. Taniguchi, H.Y. Jeong, G. Fugallo, W. Desrat, F. Ding, J.D. Lee, B. Gil, G. Cassaboais, S.Y. Choi, J.K. Kim, Wafer-scale AA-stacked hexagonal boron nitride grown on a GaN substrate, *Nature Materials* 2025 24:6 24 (2025) 843–851. <https://doi.org/10.1038/s41563-025-02173-2>.
- [162] J. Qi, K. Liu, Boron nitride in AA stacking, *Nature Materials* 2025 24:6 24 (2025) 806–807. <https://doi.org/10.1038/s41563-025-02200-2>.
- [163] J. Li, J. Wang, X. Zhang, C. Elias, G. Ye, D. Evans, G. Eda, J.M. Redwing, G. Cassaboais, B. Gil, P. Valvin, R. He, B. Liu, J.H. Edgar, Hexagonal Boron Nitride Crystal Growth from Iron, a Single Component Flux, *ACS Nano* 15 (2021) 7032–7039. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.1C00115>.
- [164] T. Taniguchi, K. Watanabe, Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 525–529. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2006.12.061>.
- [165] N.D. Zhigadlo, Crystal growth of hexagonal boron nitride (hBN) from Mg–B–N solvent system under high pressure, *J. Cryst. Growth* 402 (2014) 308–311. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.06.038>.
- [166] B. Sadovyi, P. Sadovyi, A. Nikolenko, V. Strelchuk, B. Turko, Y. Eliyashevskyy, I. Yahniuk, M. Marocko, J. Eroms, I. Petrusha, S. Krukowski, S. Porowski, I. Grzegory, Crystal Growth of hBN from Ni and Ni–Cr Solutions at High N₂ pressure, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025) 63610–63622. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5C17190>.
- [167] A. Rousseau, P. Valvin, C. Elias, L. Xue, J. Li, J.H. Edgar, B. Gil, G. Cassaboais, Stacking-dependent deep level emission in boron nitride, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 094009. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.6.094009>.
- [168] M. Zanfognini, A. Plaud, I. Stenger, F. Fossard, L. Sponza, L. Schué, F. Pleari, E. Molinari, D. Varsano, L. Wirtz, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, Distinguishing Different Stackings in Layered Materials via Luminescence Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 131 (2023) 206902. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.131.206902/>.

- [169] W. Desrat, M. Moret, J. Plo, T. Michel, A. Ibanez, P. Valvin, V. Jacques, I. Philip-Robert, G. Cassaboais, B. Gil, Growth of rhombohedral boron nitride crystals using an iron flux, *Phys. Rev. Mater.* 9 (2025) 124001. <https://doi.org/10.1103/h4dz-d6ky>.
- [170] M. Vizner Stern, Y. Waschitz, W. Cao, I. Nevo, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Sela, M. Urbakh, O. Hod, M. Ben Shalom, Interfacial ferroelectricity by van der Waals sliding, *Science* (1979). 372 (2021) 142–1466. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABE8177>.
- [171] L. Wang, J. Qi, W. Wei, M. Wu, Z. Zhang, X. Li, H. Sun, Q. Guo, M. Cao, Q. Wang, C. Zhao, Y. Sheng, Z. Liu, C. Liu, M. Wu, Z. Xu, W. Wang, H. Hong, P. Gao, M. Wu, Z.J. Wang, X. Xu, E. Wang, F. Ding, X. Zheng, K. Liu, X. Bai, Bevel-edge epitaxy of ferroelectric rhombohedral boron nitride single crystal, *Nature* 2024 629:8010 629 (2024) 74–79. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07286-3>.
- [172] Z. Li, L. Fang, H. Zhang, W. Wu, W. Ren, Sliding ferroelectricity of multilayer h-BN †, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27 (1489) 14896. <https://doi.org/10.1039/d5cp01307k>.
- [173] S.S. Wong, Z.Y. Lin, S.Z. Ho, C.E. Hsu, P.H. Li, C.Y. Chen, Y.F. Huang, K.E. Chang, Y.C. Hsieh, C.H. Chen, M.H. Lee, M.W. Chu, K.I. Lin, T.M. Chen, Y.C. Chen, H.C. Hsueh, C.M. Cheng, C.L. Wu, Epitaxial Ferroelectric Hexagonal Boron Nitride Grown on Graphene, *Advanced Materials* 37 (2025) 2414442. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202414442>.
- [174] S. Du, W. Yang, H. Gao, W. Dong, B. Xu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Zhao, F. Zheng, J. Zhou, S. Zheng, Sliding Memristor in Parallel-Stacked Hexagonal Boron Nitride, *Advanced Materials* 36 (2024) 2404177. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202404177>.
- [175] A. Rousseau, P. Valvin, W. Desrat, L. Xue, J. Li, J.H. Edgar, G. Cassaboais, B. Gil, Bernal Boron Nitride Crystals Identified by Deep-Ultraviolet Cryomicroscopy, *ACS Nano* 16 (2022) 2756–2761. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.1C09717>.
- [176] H. Ma, C. Yang, B. Ni, Y. Li, S. Huang, W. Lin, Y. Zhang, Artificial Stacking Dependences of Band Structures and Second-Harmonic Generations in Bilayer Hexagonal Boron Nitride, *ACS Nano* 19 (2025) 16569–16583. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.5C00067>.
- [177] X. Lyu, L. Kallioniemi, H. Hong, R. Qu, Y. Zhang, J. Zúñiga-Perez, K. Liu, W. Gao, A tunable entangled photon-pair source based on a Van der Waals insulator, *Nature Communications* 2025 16:1 16 (2025) 1899-. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56436-2>.
- [178] S. Lu, P. Shen, H. Zhang, G. Liu, B. Guo, Y. Cai, H. Chen, F. Xu, T. Zheng, F. Xu, X. Chen, D. Cai, J. Kang, Towards n-type conductivity in hexagonal boron nitride, *Nat. Commun.* 13 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30762-1>.
- [179] L. Khalil, C. Ernandes, J. Avila, A. Rousseau, P. Dudin, N.D. Zhigadlo, G. Cassaboais, B. Gil, F. Oehler, J. Chaste, A. Ouerghi, High p doped and robust band structure in Mg-doped hexagonal boron nitride, *Nanoscale Adv.* 5 (2023) 3225–3232. <https://doi.org/10.1039/D2NA00843B>.
- [180] Y. Cheng, Y. Cheng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Chen, B. Lv, B. Lv, Z. Shi, Z. Shi, Y. Yue, Y. Jia, Y. Jia, K. Jiang, K. Jiang, X. Wei, X. Wei, D. Li, D. Li, S. Zhang, S. Zhang, S. Zhang, X. Sun, X. Sun, X. Sun, Enhanced p-type conductivity of hexagonal boron nitride by an efficient two-step doping strategy, *Optical Materials Express*, Vol. 14, Issue 8, Pp. 1961-1971 14 (2024) 1961–1971. <https://doi.org/10.1364/OME.523859>.
- [181] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoito, A. Alkauskas, C.G. Van De Walle, Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214104>.
- [182] M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas, Thermodynamics of carbon point defects in hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 014005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.014005>.
- [183] S. Li, P. Li, A. Gali, Native antisite defects in h-BN, *Appl. Phys. Lett.* 126 (2025) 62104. <https://doi.org/10.1063/5.0248897/3334809>.

- [184] M. Hennessey, B. Whitefield, A. Gale, M. Kianinia, J.A. Scott, I. Aharonovich, M. Toth, Framework for Engineering of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride by Focused Ion Beams, *Adv. Quantum Technol.* 8 (2025) 2300459. <https://doi.org/10.1002/QUTE.202300459>.
- [185] O. Lehtinen, E. Dumur, J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, Production of defects in hexagonal boron nitride monolayer under ion irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 269 (2011) 1327–1331. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2010.11.027>.
- [186] R. Peter, A. Bozanic, M. Petravic, Y. Chen, L.J. Fan, Y.W. Yang, Formation of defects in boron nitride by low energy ion bombardment, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 83523. <https://doi.org/10.1063/1.3253576/958638>.
- [187] S. Saha, S. Sankar, S. Arafin, Recent advances on neutron-irradiated point defects in h-BN for quantum applications, *Nanotechnology* 36 (2025) 312001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ADF2B0>.
- [188] F. Cataldo, S. Iglesias-Groth, Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2017 313:1 313 (2017) 261–271. <https://doi.org/10.1007/S10967-017-5289-8>.
- [189] J. Li, E.R. Glaser, C. Elias, G. Ye, D. Evans, L. Xue, S. Liu, G. Cassaboais, B. Gil, P. Valvin, T. Pelini, A.L. Yeats, R. He, B. Liu, J.H. Edgar, Defect Engineering of Monoisotopic Hexagonal Boron Nitride Crystals via Neutron Transmutation Doping, *Chemistry of Materials* 33 (2021) 9231–9239. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.1C02849>.
- [190] J.R. Toledo, K. Krambrock, Identification and thermal stability of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride (h-BN), *J. Phys. D Appl. Phys.* 54 (2020) 065303. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ABC37C>.
- [191] F. Ren, Y. Wu, Z. Xu, Creation and repair of luminescence defects in hexagonal boron nitride by irradiation and annealing for optical neutron detection, *J. Lumin.* 261 (2023) 119911. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2023.119911>.
- [192] A.K. Dąbrowska, J. Binder, I. Prozheev, F. Tuomisto, J. Iwański, M. Tokarczyk, K.P. Korona, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wyszomolek, Defects in layered boron nitride grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: luminescence and positron annihilation studies, *J. Lumin.* 269 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120486>.
- [193] Y. Chen, A. Gale, K. Yamamura, J. Horder, A. Condos, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Toth, I. Aharonovich, Annealing of blue quantum emitters in carbon-doped hexagonal boron nitride, *Appl. Phys. Lett.* 123 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0155311>.
- [194] M. Kianinia, S. White, J.E. Frösch, C. Bradac, I. Aharonovich, Generation of Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride, *ACS Photonics* 7 (2020) 2147–2152. <https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.0C00614>.
- [195] C.L. Degen, F. Reinhard, P. Cappellaro, Quantum sensing, *Rev. Mod. Phys.* 89 (2017) 035002. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.035002>.
- [196] S. Vaidya, X. Gao, S. Dikshit, I. Aharonovich, T. Li, Quantum sensing and imaging with spin defects in hexagonal boron nitride, *Adv. Phys. X* 8 (2023). <https://doi.org/10.1080/23746149.2023.2206049>.
- [197] G. Wolfowicz, F.J. Heremans, C.P. Anderson, S. Kanai, H. Seo, A. Gali, G. Galli, D.D. Awschalom, Quantum guidelines for solid-state spin defects, *Nature Reviews Materials* 2021 6:10 6 (2021) 906–925. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00306-y>.
- [198] M. Pompili, S.L.N. Hermans, S. Baier, H.K.C. Beukers, P.C. Humphreys, R.N. Schouten, R.F.L. Vermeulen, M.J. Tiggelman, L. dos Santos Martins, B. Dirkse, S. Wehner, R. Hanson, Realization of a multinode quantum network of remote solid-state qubits, *Science* (1979). 372 (2021) 259–264. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABG1919>.

- [199] S. Wehner, D. Elkouss, R. Hanson, Quantum internet: A vision for the road ahead, *Science* (1979). 362 (2018). <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAM9288>.
- [200] L.V.H. Rodgers, L.B. Hughes, M. Xie, P.C. Maurer, S. Kolkowitz, A.C. Bleszynski Jayich, N.P. de Leon, Materials challenges for quantum technologies based on color centers in diamond, *MRS Bulletin* 2021 46:7 46 (2021) 623–633. <https://doi.org/10.1557/S43577-021-00137-W>.
- [201] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz, C.L. Degen, Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65 (2014) 83–105. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-PHYSCHEM-040513-103659>.
- [202] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg, The nitrogen-vacancy colour centre in diamond, *Phys. Rep.* 528 (2013) 1–45. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2013.02.001>.
- [203] R. Katsumi, K. Takada, F. Jelezko, T. Yatsui, Recent progress in hybrid diamond photonics for quantum information processing and sensing, *Communications Engineering* 2025 4:1 4 (2025) 85-. <https://doi.org/10.1038/s44172-025-00398-2>.
- [204] 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, *Nature Materials* 2020 19:5 19 (2020) 540–545. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0619-6>.
- [205] P. Udvarhelyi, T. Clua-Provost, A. Durand, J. Li, J.H. Edgar, B. Gil, G. Cassaboais, V. Jacques, A. Gali, A planar defect spin sensor in a two-dimensional material susceptible to strain and electric fields, *NPJ Comput. Mater.* 9 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01111-7>.
- [206] P. Kumar, F. Fabre, A. Durand, T. Clua-Provost, J. Li, J.H. Edgar, N. Rougemaille, J. Coraux, X. Marie, P. Renucci, C. Robert, I. Robert-Philip, B. Gil, G. Cassaboais, A. Finco, V. Jacques, Magnetic Imaging with Spin Defects in Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Appl.* 18 (2022) L061002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.L061002>.
- [207] J.R. Reimers, J. Shen, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, M.J. Ford, P. Piecuch, Photoluminescence, photophysics, and photochemistry of the VB– defect in hexagonal boron n..., *Phys. Rev. B* 102 (2020) 144105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.144105>.
- [208] P. Singh, I.O. Robertson, S.C. Scholten, A.J. Healey, H. Abe, T. Ohshima, H.H. Tan, M. Kianinia, I. Aharonovich, D.A. Broadway, P. Reineck, J.P. Tetienne, Violet to Near-Infrared Optical Addressing of Spin Pairs in Hexagonal Boron Nitride, *Advanced Materials* 37 (2025) 2414846. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202414846>.
- [209] S.C. Scholten, P. Singh, A.J. Healey, I.O. Robertson, G. Haim, C. Tan, D.A. Broadway, L. Wang, H. Abe, T. Ohshima, M. Kianinia, P. Reineck, I. Aharonovich, J.P. Tetienne, Multi-species optically addressable spin defects in a van der Waals material, *Nature Communications* 2024 15:1 15 (2024) 6727-. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-51129-8>.
- [210] I.O. Robertson, B. Whitefield, S.C. Scholten, P. Singh, A.J. Healey, P. Reineck, M. Kianinia, G. Barcza, V. Ivády, D.A. Broadway, I. Aharonovich, J.P. Tetienne, A charge transfer mechanism for optically addressable solid-state spin pairs, *Nature Physics* 2025 21:12 21 (2025) 1981–1987. <https://doi.org/10.1038/s41567-025-03091-5>.
- [211] S.C. Scholten, J. Iwański, K. Xing, J. Binder, A.K. Dąbrowska, H.H. Tan, T.S. Cheng, J. Bradford, C.J. Mellor, P.H. Beton, S. V Novikov, J. Mischke, A. Henning, S. Krotkus, E. Yengel, S. Pasko, A. Wyszomolek, J.-P. Tetienne, Optically detected magnetic resonance of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films, *Materials for Quantum Technology* 5 (2025) 045701. <https://doi.org/10.1088/2633-4356/AE1EDF>.
- [212] H.L. Stern, Q. Gu, J. Jarman, S. Eizagirre Barker, N. Mendelson, D. Chugh, S. Schott, H.H. Tan, H. Sirringhaus, I. Aharonovich, M. Atatüre, Room-temperature optically detected magnetic resonance of

- single defects in hexagonal boron nitride, *Nature Communications* 2022 13:1 13 (2022) 618-. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28169-z>.
- [213] C. M. Gilardoni, S. Eizagirre Barker, C.L. Curtin, S.A. Fraser, O.F.J. Powell, D.K. Lewis, X. Deng, A.J. Ramsay, S. Adhikari, C. Li, I. Aharonovich, H.H. Tan, M. Atatüre, H.L. Stern, A single spin in hexagonal boron nitride for vectorial quantum magnetometry, *Nature Communications* 2025 16:1 16 (2025) 4947-. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-59642-0>.
- [214] 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 Computational Materials* 2020 6:1 6 (2020) 41-. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0305-x>.
- [215] N. Estaji, I.A. Sarsari, G. Thiering, A. Gali, Spin-phonon relaxation of boron vacancy centers in two-dimensional boron nitride polytypes, *Phys. Rev. B* 112 (2025) L201407. <https://doi.org/10.1103/gqfq-5rb4>.
- [216] H. Hu, G. Bian, A. Yi, C. Jiang, J. Tan, Q. Luo, B. Liang, Z. Liu, X. Nie, D. Lu, S. Xiao, X. Ou, Á. Gali, Y. Zhou, Q. Song, Strain-Enhanced Spin Readout Contrast in Silicon Carbide Membranes, *Phys. Rev. Lett.* 135 (2025) 110601. <https://doi.org/10.1103/tdb3-tqfv>.
- [217] The 2014 Nobel Prize in Physics - Press release - NobelPrize.org, (n.d.). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/press-release/> (accessed February 2, 2026).
- [218] J. Cadet, T. Douki, Formation of UV-induced DNA damage contributing to skin cancer development †, *Photochem. Photobiol. Sci* 17 (2018) 1816. <https://doi.org/10.1039/c7pp00395a>.
- [219] M. Ploydaeng, N. Rajatanavin, P. Rattanakaemakorn, UV-C light: A powerful technique for inactivating microorganisms and the related side effects to the skin, *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* 37 (2021) 12–19. <https://doi.org/10.1111/PHPP.12605>.
- [220] E.R. Blatchley, D.J. Brenner, H. Claus, T.E. Cowan, K.G. Linden, Y. Liu, T. Mao, S.J. Park, P.J. Piper, R.M. Simons, D.H. Sliney, Far UV-C radiation: An emerging tool for pandemic control, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 53 (2023) 733–753. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2084315>.
- [221] R.L. Górny, M. Gołofit-Szymczak, A. Pawlak, A. Ławniczek-Wałczyk, M. Cyprowski, A. Stobnicka, M. Płocińska, J. Kowalska, Effectiveness of UV-C radiation in inactivation of microorganisms on materials with different surface structures, *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 31 (2024) 287–293. <https://doi.org/10.26444/AAEM/189695>.
- [222] C.C.R. Ramos, J.L.A. Roque, D.B. Sarmiento, L.E.G. Suarez, J.T.P. Sunio, K.I.B. Tabungar, G.S.C. Tengco, P.C. Rio, A.L. Hilario, Use of ultraviolet-C in environmental sterilization in hospitals: A systematic review on efficacy and safety, *Int. J. Health Sci. (Qassim).* 14 (2020) 52. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7644456/> (accessed February 2, 2026).
- [223] A.B. Silva, N.M. Lima Filho, M.A.P.F. Palha, S.M. Sarmento, Kinetics of water disinfection using UV-C radiation, *Fuel* 110 (2013) 114–123. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.11.026>.
- [224] C.P. Wang, J.Y. Liao, Effect of UV-C LED arrangement on the sterilization of *Escherichia coli* in planar water disinfection reactors, *Journal of Water Process Engineering* 56 (2023) 104399. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104399>.
- [225] H.J. Kim, H.W. Yoon, M.A. Lee, Y.H. Kim, C.J. Lee, Impact of UV-C Irradiation on Bacterial Disinfection in a Drinking Water Purification System, *J. Microbiol. Biotechnol.* 33 (2022) 106. <https://doi.org/10.4014/JMB.2211.11027>.
- [226] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift Für Physik* 5 (1921) 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [227] 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 (1978) 319–321. <https://doi.org/10.1063/1.90354>.
- [228] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675–3696. <https://doi.org/10.1063/1.1600519>.

- [229] S.H. Park, J.I. Shim, Carrier density dependence of polarization switching characteristics of light emission in deep-ultraviolet AlGaIn/AlN quantum well structures, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 221109. <https://doi.org/10.1063/1.4809759>.
- [230] J.E. Northrup, C.L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N.M. Johnson, T. Kolbe, Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaIn/AlN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 21101. <https://doi.org/10.1063/1.3675451>.
- [231] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N.M. Johnson, M. Weyers, Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 14036–14042. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/1/014036>.
- [232] A. Khan, K. Balakrishnan, T. Katona, Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides, *Nat. Photonics* 2 (2008) 77–84. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.293>.
- [233] N.H. Tran, B.H. Le, S. Zhao, Z. Mi, On the mechanism of highly efficient p-type conduction of Mg-doped ultra-wide-bandgap AlN nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 32102. <https://doi.org/10.1063/1.4973999>.
- [234] B. Sarkar, S. Washiyama, M.H. Breckenridge, A. Klump, J.N. Baker, P. Reddy, J. Tweedie, S. Mita, R. Kirste, D.L. Irving, R. Collazo, Z. Sitar, N- and P- type Doping in Al-rich AlGaIn and AlN, *ECS Trans.* 86 (2018) 25–30. <https://doi.org/10.1149/08612.0025ecst>.
- [235] K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 878–880. <https://doi.org/10.1063/1.1594833>.
- [236] H.X. Jiang, J.Y. Lin, Hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonic devices, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/8/084003>.
- [237] A. Maity, S.J. Grenadier, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Hexagonal boron nitride: Epitaxial growth and device applications, *Prog. Quantum Electron.* 76 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100302>.
- [238] M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, Z. Sitar, R. Dalmau, J. Xie, S. Mita, R. Goldhahn, Sharp bound and free exciton lines from homoepitaxial AlN, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 208 (2011) 1520–1522. <https://doi.org/10.1002/PSSA.201000947>.
- [239] R. Dahal, J. Li, S. Majety, B.N. Pantha, X.K. Cao, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 211110. <https://doi.org/10.1063/1.3593958/340331>.
- [240] 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 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano11010211>.
- [241] B. He, W.J. Zhang, Z.Q. Yao, Y.M. Chong, Y. Yang, Q. Ye, X.J. Pan, J.A. Zapien, I. Bello, S.T. Lee, I. Gerhards, H. Zutz, H. Hofsäss, P -type conduction in beryllium-implanted hexagonal boron nitride films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3276065>.
- [242] M. Lu, A. Boussetta, A. Bensaoula, K. Waters, J.A. Schultz, Electrical properties of boron nitride thin films grown by neutralized nitrogen ion assisted vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 622–624. <https://doi.org/10.1063/1.116488>.
- [243] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors (2009) 1–400. <https://doi.org/10.1002/9780470744383>.
- [244] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, Kinetic Exchange Vs. Room Temperature Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors, *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 690 (2001) F6.9. <https://doi.org/10.1557/proc-690-f6.9>.

- [245] Y. Chen, J. Xi, D.O. Dumcenco, Z. Liu, K. Suenaga, D. Wang, Z. Shuai, Y.S. Huang, L. Xie, Tunable Band Gap Photoluminescence from Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenide Alloys, *ACS Nano* 7 (2013) 4610–4616. <https://doi.org/10.1021/NN401420H>.
- [246] F.A. Nugera, P.K. Sahoo, Y. Xin, S. Ambardar, D. V. Voronine, U.J. Kim, Y. Han, H. Son, H.R. Gutiérrez, Bandgap Engineering in 2D Lateral Heterostructures of Transition Metal Dichalcogenides via Controlled Alloying, *Small* 18 (2022) 2106600. <https://doi.org/10.1002/smll.202106600>.
- [247] S. Susarla, A. Kutana, J.A. Hachtel, V. Kochat, A. Apte, R. Vajtai, J.C. Idrobo, B.I. Yakobson, C.S. Tiwary, P.M. Ajayan, Quaternary 2D Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) with Tunable Bandgap, *Advanced Materials* 29 (2017) 1702457. <https://doi.org/10.1002/adma.201702457>.
- [248] J. Kopaczek, P. Hays, H. Wu, B. Povilus, M. Erdi, R. Banerjee, C.L. Wu, I. Sanchez Esqueda, R. Kudrawiec, A.S. Botana, S.A. Tongay, Dark-to-Bright Exciton Transition in 2D Janus Excitonic Semiconductors via Metal Cation Alloying, *ACS Nano* 19 (2025) 38685–38695. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c13372>.
- [249] L.M. Xie, Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications, *Nanoscale* 7 (2015) 18392–18401. <https://doi.org/10.1039/c5nr05712d>.
- [250] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th Edition, Springer, n.d.
- [251] 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 (1991) 7787. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7787>.
- [252] J.X. Shen, D. Wickramaratne, C.G. Van De Walle, Band bowing and the direct-to-indirect crossover in random BAlN alloys, *Phys. Rev. Mater.* 1 (2017) 065001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.065001>.
- [253] C.E. Dreyer, J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van De Walle, Band alignments and polarization properties of BN polymorphs, *Applied Physics Express* 7 (2014) 031001. <https://doi.org/10.7567/APEX.7.031001>.
- [254] R. Kudrawiec, D. Hommel, Bandgap engineering in III-nitrides with boron and group v elements: Toward applications in ultraviolet emitters, *Appl. Phys. Rev.* 7 (2020) 41314. <https://doi.org/10.1063/5.0025371>.
- [255] M.E. Turiansky, J.X. Shen, D. Wickramaratne, C.G. Van De Walle, First-principles study of bandgap bowing in BGaN alloys, *J. Appl. Phys.* 126 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5111414>.
- [256] M. Zhang, X. Li, Structural and electronic properties of wurtzite BxA11–xN from first-principles calculations, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 254 (2017). <https://doi.org/10.1002/pssb.201600749>.
- [257] Q. Zhang, Q. Li, W. Zhang, H. Zhang, F. Zheng, M. Zhang, P. Hu, M. Wang, Z. Tian, Y. Li, Y. Liu, F. Yun, Phase transition and bandgap engineering in B1–xAlxN alloys: DFT calculations and experiments, *Appl. Surf. Sci.* 575 (2022) 151641. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151641>.
- [258] J. Ben, X. Liu, C. Wang, Y. Zhang, Z. Shi, Y. Jia, S. Zhang, H. Zhang, W. Yu, D. Li, X. Sun, J. Ben, Z. Shi, Y. Jia, S. Zhang, D. Li, X. Sun, X. Liu, C. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, W. Yu, 2D III-Nitride Materials: Properties, Growth, and Applications, *Advanced Materials* 33 (2021) 2006761. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202006761>.
- [259] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>.
- [260] C.W. Zhang, F.B. Zheng, First-principles prediction on electronic and magnetic properties of hydrogenated AlN nanosheets, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 3122–3128. <https://doi.org/10.1002/jcc.21902>.
- [261] M. Ghorbanzadeh Ahangari, A. Fereidoon, A. Hamed Mashhadzadeh, Interlayer interaction and mechanical properties in multi-layer graphene, Boron-Nitride, Aluminum-Nitride and Gallium-Nitride

- graphene-like structure: A quantum-mechanical DFT study, *Superlattices Microstruct.* 112 (2017) 30–45. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.09.005>.
- [262] P. Tsipas, S. Kassavetis, D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, S.A. Giamini, C. Grazianetti, D. Chiappe, A. Molle, M. Fanciulli, A. Dimoulas, Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111), *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 251605. <https://doi.org/10.1063/1.4851239>.
- [263] W. Wang, Y. Zheng, X. Li, Y. Li, H. Zhao, L. Huang, Z. Yang, X. Zhang, G. Li, 2D AlN Layers Sandwiched Between Graphene and Si Substrates, *Advanced Materials* 31 (2019) 1803448. <https://doi.org/10.1002/adma.201803448>.
- [264] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, Effects of lattice constraint on structures and electronic properties of BAlN and BGaN alloys: A first-principles study, *Applied Physics Express* 11 (2018) 025501. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.025501>.
- [265] H.M. Manasevit, SINGLE-CRYSTAL GALLIUM ARSENIDE ON INSULATING SUBSTRATES, *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968) 156–159. <https://doi.org/10.1063/1.1651934>.
- [266] H.M. Manasevit, W.I. Simpson, The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1725. <https://doi.org/10.1149/1.2411685>.
- [267] R.B. Jain, H.P. Maruska, How it really happened: The history of p-type doping of gallium nitride, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 204 (2007) 1970–1976. <https://doi.org/10.1002/pssa.200723044>.
- [268] H.P. Maruska, W.C. Rhines, A modern perspective on the history of semiconductor nitride blue light sources, *Solid. State. Electron.* 111 (2015) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.04.010>.
- [269] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert, White light-emitting diodes: History, progress, and future, *Laser Photon. Rev.* 11 (2017) 1600147. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>.
- [270] H. Jürgensen, Large-scale MOVPE production systems, *Microelectron. Eng.* 18 (1992) 119–148. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(92\)90125-B](https://doi.org/10.1016/0167-9317(92)90125-B).
- [271] C.A. Wang, Early history of MOVPE reactor development, *J. Cryst. Growth* 506 (2019) 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.004>.
- [272] G.B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Organometallic Vapor-Phase Epitaxy (2007). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-673842-1.x5000-5>.
- [273] B. Irving Langmuir, ADSORPTION OF GASBS ON GLASS, MICA AND PLATINUM. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, (n.d.). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed January 27, 2026).
- [274] J. Block, J. M. Thomas and W. J. Thomas: Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Academic Press London, New York 1967. 544 Seiten, 166 Abbildungen. Preis: 120 s., *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 72 (1968) 356–356. <https://doi.org/10.1002/BBPC.19680720276>.
- [275] G.B. Stringfellow, Fundamental Aspects of MOVPE, Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (Movpe): Growth, Materials Properties, and Applications (2019) 19–69. <https://doi.org/10.1002/9781119313021.ch2>.
- [276] C.P. Kuo, R.M. Cohen, K.L. Fry, G.B. Stringfellow, Characterization of $Ga_{x-1}In_xAs$ grown with TMIn, *Journal of Electronic Materials* 1985 14:3 14 (1985) 231–244. <https://doi.org/10.1007/BF02661220>.
- [277] G.B. Stringfellow, The role of impurities in III/V semiconductors grown by organometallic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 75 (1986) 91–100. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90229-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90229-0).
- [278] P.A. Caban, P.P. Michalowski, I. Wlasny, J. Gaca, M. Wojcik, P. Ciepielewski, D. Teklinska, J.M. Baranowski, Carbon incorporation in boron nitride grown by MOCVD under N₂ flow, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152364>.

- [279] C. Antoine, Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures., *Comptes Rendus Des Séances de l'Académie Des Sciences* 107 (1888) 681–684.
- [280] Trevor Webb, 3x2FT System Manual, 03/2012 rev 2.4, Aixtron Ltd., 2012.
- [281] R. Dwiliński, A. Wyszkołek, J. Baranowski, M. Kamińska, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, H. Jacobs, GaN SYNTHESIS BY AMMONOTHERMAL METHOD, *Acta Phys. Pol. A* 88 (1995).
- [282] R. Dwiliński, J.M. Baranowski, M.K. Ska, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, ON GaN CRYSTALLIZATION BY AMMONOTHERMAL METHOD, *Acta Phys. Pol. A* 90 (1996).
- [283] J. Dooley, N. Stoddard, K. Landskron, S. Pimputkar, Ammonothermal Growth of Rhombohedral Boron Nitride, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 262 (2025) 2500170. <https://doi.org/10.1002/pssb.202500170>.
- [284] Z. Li, Z. Wang, Q. Zhang, X. Bai, L. Peng, C. Liu, Z. Yao, Research progress on the epitaxial growth of hexagonal boron nitride on different substrates by the CVD method, *Nanoscale Adv.* 7 (2025) 2395–2417. <https://doi.org/10.1039/d4na00477a>.
- [285] A.E. Naclerio, P.R. Kidambi, A Review of Scalable Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Synthesis for Present and Future Applications, *Advanced Materials* 35 (2023) 2207374. <https://doi.org/10.1002/adma.202207374>.
- [286] M. Jana, R.N. Singh, Progress in CVD synthesis of layered hexagonal boron nitride with tunable properties and their applications, *International Materials Reviews* 63 (2018) 162–203. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1322833>.
- [287] J. Sun, C. Lu, Y. Song, Q. Ji, X. Song, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhang, J. Kong, Z. Liu, Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride via chemical vapour deposition, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 4242–4257. <https://doi.org/10.1039/c8cs00167g>.
- [288] T.S. Cheng, A. Summerfield, C.J. Mellor, A.N. Khlobystov, L. Eaves, C.T. Foxon, P.H. Beton, S. V. Novikov, High-Temperature Molecular Beam Epitaxy of Hexagonal Boron Nitride with High Active Nitrogen Fluxes, *Materials* 2018, Vol. 11, 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11071119>.
- [289] T.S. Cheng, A. Summerfield, C.J. Mellor, A. Davies, A.N. Khlobystov, L. Eaves, C.T. Foxon, P.H. Beton, S. V. Novikov, High-temperature molecular beam epitaxy of hexagonal boron nitride layers, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 36 (2018). <https://doi.org/10.1116/1.5011280>.
- [290] T.S. Cheng, A. Davies, A. Summerfield, Y. Cho, I. Cebula, R.J.A. Hill, C.J. Mellor, A.N. Khlobystov, T. Taniguchi, K. Watanabe, P.H. Beton, C.T. Foxon, L. Eaves, S. V. Novikov, High temperature MBE of graphene on sapphire and hexagonal boron nitride flakes on sapphire, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 34 (2016). <https://doi.org/10.1116/1.4938157>.
- [291] J. Bradford, A.F.M. Collins, T.S. Cheng, J. Shen, J. Kerfoot, G.A. Rance, J. Li, C.J. Mellor, P.H. Beton, G. Cassaboïs, S. Dai, J.H. Edgar, S. V. Novikov, Homoepitaxial growth of isotopically enriched h10BN layers on h11BN crystals by high-temperature molecular beam epitaxy, *Npj 2D Materials and Applications* 2025 9:1 9 (2025) 98-. <https://doi.org/10.1038/s41699-025-00619-4>.
- [292] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högberg, J. Jensen, A. Henry, Growth of High Quality Epitaxial Rhombohedral Boron Nitride, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3215–3220. <https://doi.org/10.1021/cg300364y>.
- [293] S. Sundaram, X. Li, S. Alam, Y. Halfaya, G. Patriarche, A. Ougazzaden, Wafer-scale MOVPE growth and characterization of highly ordered h-BN on patterned sapphire substrates, *J. Cryst. Growth* 509 (2019) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.12.016>.
- [294] D. Chugh, J. Wong-Leung, L. Li, M. Lysevych, H.H. Tan, C. Jagadish, Flow modulation epitaxy of hexagonal boron nitride, *2d Mater.* 5 (2018) 045018. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aad5aa>.

- [295] S. Moon, S. Im, J. Kim, J. Song, C. Ji, S. Pak, J.K. Kim, Metal-organic chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride: from high-quality growth to functional engineering, *2d Mater.* 12 (2025) 042006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ae01b9>.
- [296] K. Nakamura, Preparation and Properties of Boron Nitride Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1120–1123. <https://doi.org/10.1149/1.2108797/PDF>.
- [297] K. Nakamura, Preparation of Boron Nitride Thin Films by Chemical Vapor Deposition, *Materials Science Forum* 54–55 (1990) 111–140. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.54-55.111>.
- [298] G. Siegel, G. Gryzbowski, A. Hilton, C. Muratore, M. Snure, Growth of Multi-Layer hBN on Ni(111) Substrates via MOCVD, *Crystals* 2019, Vol. 9, 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/cryst9070339>.
- [299] H. Jeong, D.Y. Kim, J. Kim, S. Moon, N. Han, S.H. Lee, O.F.N. Okello, K. Song, S.Y. Choi, J.K. Kim, Wafer-scale and selective-area growth of high-quality hexagonal boron nitride on Ni(111) by metal-organic chemical vapor deposition, *Scientific Reports* 2019 9:1 9 (2019) 5736-. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42236-4>.
- [300] Y. Kobayashi, T. Akasaka, T. Makimoto, Hexagonal boron nitride grown by MOVPE, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 5048–5052. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.07.057>.
- [301] J. Kim, J. Song, H. Kwak, C.W. Choi, K. Noh, S. Moon, H. Hwang, I. Hwang, H. Jeong, S.Y. Choi, S. Kim, J.K. Kim, Attojoule Hexagonal Boron Nitride-Based Memristor for High-Performance Neuromorphic Computing, *Small* 20 (2024) 2403737. <https://doi.org/10.1002/sml.202403737>.
- [302] M. Chubarov, H. Högborg, A. Henry, H. Pedersen, Review Article: Challenge in determining the crystal structure of epitaxial 0001 oriented sp²-BN films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 36 (2018). <https://doi.org/10.1116/1.5024314/443028>.
- [303] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högborg, J. Jensen, A. Henry, Growth of high quality epitaxial rhombohedral boron nitride, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3215–3220. <https://doi.org/10.1021/cg300364y>.
- [304] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högborg, J. Jensen, A. Henry, Growth of high quality epitaxial rhombohedral boron nitride, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3215–3220. https://doi.org/10.1021/CG300364Y/ASSET/IMAGES/LARGE/CG-2012-00364Y_0004.JPEG.
- [305] J. Kim, S. Moon, S. Im, J. Song, C. Ji, S. Pak, J.K. Kim, The heterostructure of hexagonal boron nitride with wurtzite III-nitrides for optoelectronic and electronic applications, *J. Appl. Phys.* 137 (2025) 210902. <https://doi.org/10.1063/5.0268082>.
- [306] M. Tokarczyk, A.K. Dąbrowska, G. Kowalski, R. Bożek, J. Iwański, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, Effective substrate for the growth of multilayer h-BN on sapphire—substrate off-cut, pre-growth, and post-growth conditions in metal-organic vapor phase epitaxy, *2d Mater.* 10 (2023). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/acb44a>.
- [307] H. Yamada, S. Inotsume, N. Kumagai, T. Yamada, M. Shimizu, Comparative Study of Boron Precursors for Chemical Vapor-Phase Deposition-Grown Hexagonal Boron Nitride Thin Films, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 218 (2021) 2000241. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000241>.
- [308] L. Souqui, H. Pedersen, H. Högborg, Thermal chemical vapor deposition of epitaxial rhombohedral boron nitride from trimethylboron and ammonia, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 37 (2019) 20603. <https://doi.org/10.1116/1.5085192>.
- [309] M. Moret, A. Rousseau, P. Valvin, S. Sharma, L. Souqui, H. Pedersen, H. Högborg, G. Cassabois, J. Li, J.H. Edgar, B. Gil, Rhombohedral and turbostratic boron nitride: X-ray diffraction and photoluminescence signatures, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0076424>.
- [310] L. Völkel, R.W. Ahmad, A. Bestaeva, D. Braun, S. Cruces, J. Lee, S. Pasko, S. Krotkus, M. Heuken, S. Menzel, M.C. Lemme, Influence of humidity on the resistive switching of hexagonal boron nitride-based memristors, *Npj 2D Materials and Applications* 2025 9:1 9 (2025) 41-. <https://doi.org/10.1038/s41699-025-00566-0>.

- [311] S. Fukamachi, P. Solís-Fernández, K. Kawahara, D. Tanaka, T. Otake, Y.C. Lin, K. Suenaga, H. Ago, Large-area synthesis and transfer of multilayer hexagonal boron nitride for enhanced graphene device arrays, *Nature Electronics* 2023 6:2 6 (2023) 126–136. <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00911-x>.
- [312] S.M. Kim, A. Hsu, M.H. Park, S.H. Chae, S.J. Yun, J.S. Lee, D.H. Cho, W. Fang, C. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, K.K. Kim, Y.H. Lee, J. Kong, Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance, *Nature Communications* 2015 6:1 6 (2015) 8662-. <https://doi.org/10.1038/ncomms9662>.
- [313] K. Shima, H. Tsujitani, S.F. Chichibu, Deep-ultraviolet luminescence from sp²-bonded BN films grown by metalorganic chemical vapor deposition using tris(dimethylamino)borane, *J. Cryst. Growth* 672 (2025) 128370. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2025.128370>.
- [314] K. Pakuła, A. Dąbrowska, M. Tokarczyk, R. Bożek, J. Binder, G. Kowalski, A. Wyszomolek, R. Stępniewski, Fundamental mechanisms of hBN growth by MOVPE, (n.d.).
- [315] S.S. Liu, D.A. Stevenson, Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1161–1169. <https://doi.org/10.1149/1.2131641/PDF>.
- [316] Y. Kobayashi, T. Akasaka, Hexagonal BN epitaxial growth on (0 0 0 1) sapphire substrate by MOVPE, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 5044–5047. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.07.010>.
- [317] J. An, X. Dai, Q. Zhang, R. Guo, L. Feng, Gas-Phase Chemical Reaction Mechanism in the Growth of AlN during High-Temperature MOCVD: A Thermodynamic Study, *ACS Omega* 5 (2020) 11792–11798. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01180>.
- [318] Y. Inagaki, T. Kozawa, Chemical Reaction Pathways for MOVPE Growth of Aluminum Nitride, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5 (2015) P73. <https://doi.org/10.1149/2.0231602jss>.
- [319] H. Zhang, R. Zuo, T. Zhong, L. Zhang, Quantum Chemistry Study on Gas Reaction Mechanism in AlN MOVPE Growth, *J. Phys. Chem. A* 124 (2020) 2961–2971. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b11817>.
- [320] J. Li, A. Samad, Y. Yuan, Q. Wang, M.N. Hedhili, M. Lanza, U. Schwingenschlögl, I. Abate, D. Akinwande, Z. Liu, B. Tian, X. Zhang, Single-crystal hBN Monolayers from Aligned Hexagonal Islands, *Nature Communications* 2024 15:1 15 (2024) 8589-. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52944-9>.
- [321] Z. Zhang, Y. Liu, Y. Yang, B.I. Yakobson, Growth Mechanism and Morphology of Hexagonal Boron Nitride, *Nano Lett.* 16 (2016) 1398–1403. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04874>.
- [322] Y. Stehle, H.M. Meyer, R.R. Unocic, M. Kidder, G. Polizos, P.G. Datskos, R. Jackson, S.N. Smirnov, I. V. Vlasiouk, Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Monolayer: Control of Nucleation and Crystal Morphology, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 8041–8047. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03607>.
- [323] A. Mohsin, N.G. Cross, L. Liu, P. Liu, G. Duscher, G. Gu, Experimentally determined edge orientation of triangular crystals of hexagonal boron nitride, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 254 (2017) 1700069. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700069>.
- [324] Q. Zhang, Y. Guo, Z. Liu, D. Wang, Q. Li, J. Yan, J. Li, J. Wang, Effect of the Growth Interruption on the Surface Morphology and Crystalline Quality of MOCVD-Grown h-BN, *Crystals (Basel)*. 13 (2023) 486. <https://doi.org/10.3390/cryst13030486>.
- [325] Y.Y. Stehle, X. Sang, R.R. Unocic, D. Voylov, R.K. Jackson, S. Smirnov, I. Vlasiouk, Anisotropic Etching of Hexagonal Boron Nitride and Graphene: Question of Edge Terminations, *Nano Lett.* 17 (2017) 7306–7314. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02841>.
- [326] A. Mohammad, K. Joshi, S. Ilhom, al -, K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, G. Guang-Rui, W. Bao-Jia, J. Zhe, H. Yang, F. Gao, M. Dai, D. Jia, Y. Zhou, P. Hu, Recent advances in preparation, properties and device applications of two-dimensional h-BN and its vertical heterostructures*, *Journal of Semiconductors* 38 (2017) 031004. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/3/031004>.

- [327] A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, G. Kowalski, J. Binder, R. Bozek, J. Borysiuk, R. Stępniewski, A. Wyszomółek, Two stage epitaxial growth of wafer-size multilayer h-BN by metal-organic vapor phase epitaxy - A homoepitaxial approach, *2d Mater.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abbd1f>.
- [328] S.H. Lee, H. Jeong, O.F.N. Okello, S. Xiao, S. Moon, D.Y. Kim, G.Y. Kim, J.I. Lo, Y.C. Peng, B.M. Cheng, H. Miyake, S.Y. Choi, J.K. Kim, Improvements in structural and optical properties of wafer-scale hexagonal boron nitride film by post-growth annealing, *Scientific Reports* 2019 9:1 9 (2019) 10590-. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47093-9>.
- [329] S. Sharma, J. Palisaitis, I.G. Ivanov, P.O.Å. Persson, H. Pedersen, H. Högberg, The Influence of Carbon on Polytype and Growth Stability of Epitaxial Hexagonal Boron Nitride Films, *Adv. Mater. Interfaces* 11 (2024) 2400091. <https://doi.org/10.1002/ADMI.202400091>.
- [330] Y. Duo, Q. Yang, L. Wang, Y. Song, Z. Huo, J. Ran, J. Yang, J. Wang, T. Wei, Flow Modulation Epitaxy of Thick Boron Nitride Epilayers and Wafer-Level Exfoliation, *Cryst. Growth Des.* 24 (2024) 843–850. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01309>.
- [331] K.A. Su, S. Li, W.-C. Wen, Y. Yamamoto, M.S. Arnold, Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride on germanium from borazine †, (2024). <https://doi.org/10.1039/d4ra03704a>.
- [332] H. Liu, W. He, Z. Liu, I.H. Abidi, Y. Ding, P.R. Galligan, M. Tamtaji, J. Li, Y. Cai, T. Kang, H. Wong, Z. Li, P. Zhao, Z. Gao, Y. Mi, Z. Xu, Z. Luo, Structure evolution of hBN grown on molten Cu by regulating precursor flux during chemical vapor deposition, *2d Mater.* 9 (2021) 015004. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac2e59>.
- [333] I. V. Vlassioun, Y.C. Wu, A. Puretzky, L. Liang, J. Lasseter, B. Dryzhakov, I. Gallagher, S. Ghosh, N. Lavrik, O. Dyck, A.R. Lupini, M. Checa, L. Collins, H.M. Meyer, H. Zhao, F. Likhi, K. Xiao, I. Ivanov, D. Glasgow, A. Tselev, B. Lawrie, S. Smirnov, S.J. Randolph, Defect Engineering in Large-Scale CVD-Grown Hexagonal Boron Nitride: Formation, Spectroscopy, and Spin Relaxation Dynamics, *Small* (2025) e06874. <https://doi.org/10.1002/smll.202506874>.
- [334] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure, *Science* (1979). 317 (2007) 932–934. <https://doi.org/10.1126/science.1144216>.
- [335] I. Stenger, L. Schu, M. Boukhicha, B. Berini, B. Plaçais, A. Loiseau, J. Barjon, Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals, *2d Mater.* 4 (2017) 031003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa77d4>.
- [336] W.H. Bragg, W.L. Bragg Apr, B.W. H Bragg, C. Professor of Physics, The reflection of X-rays by crystals, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (1913) 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [337] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (1939) 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [338] P.F. Fewster, *X-Ray Scattering from Semiconductors*, 2nd ed., PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2003. <https://doi.org/10.1142/p289>.
- [339] H. Kiessig, Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* 402 (1931) 715–768. <https://doi.org/10.1002/andp.19314020607>.
- [340] J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney, Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, (1999). <http://ojs.aip.org/rsio/rsicr.jsp> (accessed February 10, 2026).
- [341] S.-V. Kontomaris, The Hertz Model in AFM Nanoindentation Experiments: Applications in Biological Samples and Biomaterials, *Micro and Nanosystems* 10 (2018) 11–22. <https://doi.org/10.2174/1876402910666180426114700>.

- [342] A. Alexandrova, M. Kyulavska, N. Antonova, I. Velcheva, E. Zvetkova, Application of the mathematical model of Johnson-Kendall-Roberts in the study of the Young's modulus of erythrocytes in patients with type 2 diabetes mellitus, *Industry 4.0* 8 (2023) 12–18.
- [343] Y.M. Efremov, D. V. Bagrov, M.P. Kirpichnikov, K. V. Shaitan, Application of the Johnson–Kendall–Roberts model in AFM-based mechanical measurements on cells and gel., *Colloids Surf. B Biointerfaces* 134 (2015) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.06.044>.
- [344] N.F. Martínez, J.R. Lozano, E.T. Herruzo, F. Garcia, C. Richter, T. Sulzbach, R. Garcia, Contact dynamics of tapping mode atomic force microscopy, *J. Sound Vib.* 331 (2012) 5141–5152. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/38/384011>.
- [345] P.M. Theiler, C. Ritz, A. Stemmer, Shortcomings of the Derjaguin–Muller–Toporov model in dynamic atomic force microscopy, *J. Appl. Phys.* 130 (2021) 244304. <https://doi.org/10.1063/5.0073933>.
- [346] Claus F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4th ed., Springer, 2012.
- [347] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, 2nd ed., Oxford University Press, 2010.
- [348] K.P. Korona, J. Binder, A.K. Dąbrowska, J. Iwański, A. Reszka, T. Korona, M. Tokarczyk, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Growth temperature induced changes of luminescence in epitaxial BN: from colour centres to donor-acceptor recombination, *Nanoscale* 15 (2023) 9864–9877. <https://doi.org/10.1039/d3nr00578j>.
- [349] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht, Hexagonal Boron, *Physcal Review* 146 (1966) 543–547.
- [350] P. Tatarczak, J. Iwański, A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Strain modulation of epitaxial h-BN on sapphire: the role of wrinkle formation for large-area two-dimensional materials, *Nanotechnology* (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad18e6>.
- [351] R. Cuscó, B. Gil, G. Cassabois, L. Artús, Temperature dependence of Raman-active phonons and anharmonic interactions in layered hexagonal BN, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155435>.
- [352] Peter Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, 1st ed., Elsevier, 2011.
- [353] J. Iwański, P. Tatarczak, M. Tokarczyk, A.K. Dąbrowska, J. Pawłowski, J. Binder, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wysmołek, Temperature induced giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers, *Nanotechnology* 34 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac9629>.
- [354] A. Segura, R. Cuscó, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. Artús, Long lifetime of the E1u in-plane infrared-active modes of h-BN, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.235203>.
- [355] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, 2018.
- [356] E.J. Johnson, Chapter 6 Absorption near the Fundamental Edge, *Semiconductors and Semimetals* 3 (1967) 153–258. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60318-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60318-X).
- [357] A. Rousseau, M. Moret, P. Valvin, W. Desrat, J. Li, E. Janzen, L. Xue, J.H. Edgar, G. Cassabois, B. Gil, Determination of the optical bandgap of the Bernal and rhombohedral boron nitride polymorphs, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021) 064602. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVMATERIALS.5.064602/>.
- [358] K. Watanabe, T. Taniguchi, Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 193104. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.79.193104/FIGURES/6/MEDIUM>.
- [359] S.J. Pennycook, P.D. Nellist, eds., *Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging and Analysis*, Springer New York, New York, NY, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7200-2>.
- [360] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (2009) 1–760. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3>.

- [361] J. Binder, A.K. Dabrowska, M. Tokarczyk, K. Ludwiczak, R. Bozek, G. Kowalski, R. Stepniewski, A. Wyszomolek, Epitaxial Hexagonal Boron Nitride for Hydrogen Generation by Radiolysis of Interfacial Water, *Nano Lett.* 23 (2023) 1267–1272. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.2C04434/>.
- [362] J. Iwański, A.K. Dąbrowska, M. Tokarczyk, J. Binder, R. Stepniewski, A. Wyszomolek, Delamination of large area layers of hexagonal boron nitride grown by MOVPE, *Acta Phys. Pol. A* 139 (2021) 457–461. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.139.457>.
- [363] B.G. Yacobi, D.B. Holt, Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids (1990). <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9595-0>.
- [364] R. F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 3rd ed., Springer, 2011.
- [365] J.D. Henderson, B.P. Payne, N.S. McIntyre, M.C. Biesinger, Enhancing Oxygen Spectra Interpretation by Calculating Oxygen Linked to Adventitious Carbon, *Surface and Interface Analysis* 57 (2025) 214–220. <https://doi.org/10.1002/sia.7376>.
- [366] J.A. Weil, J.R. Bolton, Electron Paramagnetic Resonance, Wiley, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470084987>.
- [367] S.P. and G.F. Shuji Nakamura, The Blue Laser Diode. The Complete Story, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 755. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/6/703>.
- [368] J. Piprek, Semiconductor optoelectronic devices: introduction to physics and simulation, Elsevier, 2013.
- [369] H. Zhou, K. Chen, X. Gao, al -, Z.-R. Wang, X.-Y. Zhu, Q.-Y. Zhao, Review—Status and Challenges in Hetero-epitaxial Growth Approach for Large Diameter AlN Single Crystalline Substrates, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 10 (2021) 035001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ABE6F5>.
- [370] J. Chen, Q. Ma, X.J. Wu, L. Li, J. Liu, H. Zhang, Wet-Chemical Synthesis and Applications of Semiconductor Nanomaterial-Based Epitaxial Heterostructures, *Nano-Micro Letters* 2019 11:1 11 (2019) 1–28. <https://doi.org/10.1007/S40820-019-0317-6>.
- [371] G. Xue, B. Qin, C. Ma, P. Yin, C. Liu, K. Liu, Large-Area Epitaxial Growth of Transition Metal Dichalcogenides, *Chem. Rev.* 124 (2024) 9785–9865. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.3C00851/>.
- [372] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazić, M. Gibertini, N. Marzari, O.L. Sanchez, Y.C. Kung, D. Krasnozhan, M.W. Chen, S. Bertolazzi, P. Gillet, A. Fontcuberta I Morral, A. Radenovic, A. Kis, Large-area epitaxial monolayer moS₂, *ACS Nano* 9 (2015) 4611–4620. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.5B01281/>.
- [373] D. Chugh, J. Wong-Leung, L. Li, M. Lysevych, H.H. Tan, C. Jagadish, Flow modulation epitaxy of hexagonal boron nitride, *2d Mater.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aad5aa>.
- [374] 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 (2016) 3409–3415. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00398>.
- [375] M. Chubarov, H. Pedersen, H. Högberg, A. Henry, Z. Czigány, Initial stages of growth and the influence of temperature during chemical vapor deposition of sp²-BN films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 33 (2015) 61520. <https://doi.org/10.1116/1.4935155/246800>.
- [376] K. Ahmed, R. Dahal, A. Weltz, J.J.Q. Lu, Y. Danon, I.B. Bhat, Effects of sapphire nitridation and growth temperature on the epitaxial growth of hexagonal boron nitride on sapphire, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 015007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AA54D5>.
- [377] Z. Shi, X. Wang, Q. Li, P. Yang, G. Lu, R. Jiang, H. Wang, C. Zhang, C. Cong, Z. Liu, T. Wu, H. Wang, Q. Yu, X. Xie, Vapor–liquid–solid growth of large-area multilayer hexagonal boron nitride on

dielectric substrates, *Nature Communications* 2020 11:1 11 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14596-3>.

[378] R. Page, J. Casamento, Y. Cho, S. Rouvimov, H.G. Xing, D. Jena, Rotationally aligned hexagonal boron nitride on sapphire by high-temperature molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 064001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.064001>.

[379] O. Yates, B., Overy, M. J., Pirgon, The anisotropic thermal expansion of boron nitride, *Philosophical Magazine* 32 (1975) 859–867. <https://doi.org/10.1080/14786437508221625>.

[380] T.A. Hahn, Thermal Expansion of Single Crystal Sapphire from 293 to 2000 K Standard Reference Material 732, *Thermal Expansion* 6 (1978) 191–201. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9086-6_18.

[381] J. Binder, A.K. Dabrowska, M. Tokarczyk, A. Rousseau, P. Valvin, R. Bozek, K. Nogajewski, G. Kowalski, W. Pacuski, B. Gil, G. Cassabois, R. Stepniewski, A. Wyszomolek, Homoepitaxy of Boron Nitride on Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Flakes, *Nano Lett.* 24 (2024) 6990–6996. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.4C01310/>.

[382] 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 (2021) 024001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ABD41E>.

[383] P. Vuong, S. Sundaram, V. Ottapilakkal, G. Patriarche, L. Largeau, A. Srivastava, A. Mballo, T. Moudakir, S. Gautier, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Influence of Sapphire Substrate Orientation on the van der Waals Epitaxy of III-Nitrides on 2D Hexagonal Boron Nitride: Implication for Optoelectronic Devices, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 791–800. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C03481/>.

[384] A. Yamamoto, M. Tsujino, M. Ohkubo, A. Hashimoto, Nitridation effects of substrate surface on the metalorganic chemical vapor deposition growth of InN on Si and α -Al₂O₃ substrates, *J. Cryst. Growth* 137 (1994) 415–420. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90979-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90979-2).

[385] B. Agnarsson, M. Göthelid, S. Olafsson, H.P. Gislason, U.O. Karlsson, Influence of initial surface reconstruction on nitridation of Al₂O₃ (0001) using low pressure ammonia, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 13519. <https://doi.org/10.1063/1.2384807/916825>.

[386] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S. Iwai, A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K, *Urn:Issn:0567-7408* 36 (1980) 228–230. <https://doi.org/10.1107/S0567740880002981>.

[387] W. Paszkowicz, S. Podsiadło, R. Minikayev, Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides, *J. Alloys Compd.* 382 (2004) 100–106. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2004.05.036>.

[388] A. V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavski, Lattice Parameters of Boron Nitride Polymorphous Modifications as a Function of Their Crystal-Structure Perfection, *Urn:Issn:0021-8898* 28 (1995) 540–545. <https://doi.org/10.1107/S002188989500197X>.

[389] P.H. Linh, P. Do Chung, N. Van Khien, L.T.M. Oanh, V.T. Thu, T.N. Bach, L.T. Hang, N.M. Hung, V.D. Lam, A simple approach for controlling the morphology of g-C₃N₄ nanosheets with enhanced photocatalytic properties, *Diam. Relat. Mater.* 111 (2021) 108214. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2020.108214>.

[390] A. V. Kurdyumov, V.L. Solozhenko, W.B. Zelyavski, Lattice Parameters of Boron Nitride Polymorphous Modifications as a Function of Their Crystal-Structure Perfection, *Urn:Issn:0021-8898* 28 (1995) 540–545. <https://doi.org/10.1107/S002188989500197X>.

[391] M.C. Biesinger, Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review, *Appl. Surf. Sci.* 597 (2022) 153681. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153681>.

- [392] D.J. Miller, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: One possible mechanism for surface contamination?, *Surface and Interface Analysis* 33 (2002) 299–305. <https://doi.org/10.1002/SIA.1188>.
- [393] J.D. Henderson, B.P. Payne, N.S. McIntyre, M.C. Biesinger, Enhancing Oxygen Spectra Interpretation by Calculating Oxygen Linked to Adventitious Carbon, *Surface and Interface Analysis* 57 (2025) 214–220. <https://doi.org/10.1002/SIA.7376>.
- [394] D.J. Morgan, Core-level reference spectra for bulk graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), *Surface Science Spectra* 28 (2021). <https://doi.org/10.1116/6.0001083/367021>.
- [395] V.W.H. Lau, C.F. Lu, N. Putri Wijaya, M. Lutan, Can X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterize Photocatalytically Relevant Defects in Graphitic Carbon Nitride? Re-examining Peak Assignment and Quantification Using Model Compounds, *Chemistry of Materials* 36 (2024) 9762–9774. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.4C01902>.
- [396] A.A. Tonkikh, E.N. Voloshina, P. Werner, H. Blumtritt, B. Senkovskiy, G. Güntherodt, S.S.P. Parkin, Y.S. Dedkov, Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications, *Scientific Reports* 2016 6:1 6 (2016) 23547-. <https://doi.org/10.1038/srep23547>.
- [397] L. Rosenberger, R. Baird, E. McCullen, G. Auner, G. Shreve, XPS analysis of aluminum nitride films deposited by plasma source molecular beam epitaxy, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 1254–1261. <https://doi.org/10.1002/SIA.2874>.
- [398] E. Radhika, P. Dobbidi, XPS and dielectric studies of phase pure AlN-BN composite ceramics using powder bed, *Materials Science and Engineering: B* 297 (2023) 116783. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2023.116783>.
- [399] E.D. Richmond, Xps Analysis of the Sapphire Surface as a Function of High Temperature Vacuum Annealing, *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 159 (1989) 253. <https://doi.org/10.1557/PROC-159-253>.
- [400] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoit, A. Alkauskas, C.G. Van De Walle, Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214104>.
- [401] S.D. Nehate, A.K. Saikumar, A. Prakash, K.B. Sundaram, A review of boron carbon nitride thin films and progress in nanomaterials, *Mater. Today Adv.* 8 (2020) 100106. <https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2020.100106>.
- [402] E.M. O’Sullivan, N. Grobert, M. Swart, Density Functional Theory Investigation of 2D Phase Separated Graphene/Hexagonal Boron Nitride Monolayers; Band Gap, Band Edge Positions, and Photo Activity, *Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025) 638–647. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.4C06121/>.
- [403] K. Bera, D. Chugh, A. Patra, H.H. Tan, C. Jagadish, A. Roy, Strain distribution in wrinkled hBN films, *Solid State Commun.* 310 (2020) 113847. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113847>.
- [404] S.A. Thomas, M.R. Pallavolu, M.E. Khan, J. Cherusseri, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): Futuristic material for rechargeable batteries, *J. Energy Storage* 68 (2023) 107673. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.107673>.
- [405] R. Arora, S.P. Nehra, S. Lata, In-situ composited g-C₃N₄/polypyrrole nanomaterial applied as energy-storing electrode with ameliorated super-capacitive performance, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 98589–98600. <https://doi.org/10.1007/S11356-022-21777-8/METRICS>.
- [406] L. Chen, R. Yan, M. Oschatz, L. Jiang, M. Antonietti, K. Xiao, Ultrathin 2D Graphitic Carbon Nitride on Metal Films: Underpotential Sodium Deposition in Adlayers for Sodium-Ion Batteries, *Angewandte Chemie* 132 (2020) 9152–9158. <https://doi.org/10.1002/ANGE.202000314>.
- [407] L. Zhu, Y. Wang, F. Hu, H. Song, Structural and friction characteristics of g-C₃N₄/PVDF composites, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 349–354. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.197>.

- [408] H.-W. Wan, Y.-T. Cheng, C.-K. Cheng, al -, M. Dong-Ping, C. Ju-Rong, M. Ning, J. Kumar Malav, R. Rathod, S. Umare, D. Vidyasagar, Structural, thermal and anticorrosion properties of electroactive polyimide/g-C₃N₄ composites, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 095309. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD719>.
- [409] H.-W. Wan, Y.-T. Cheng, C.-K. Cheng, al -, M. Dong-Ping, C. Ju-Rong, M. Ning, J. Kumar Malav, R. Rathod, S. Umare, D. Vidyasagar, Structural, thermal and anticorrosion properties of electroactive polyimide/g-C₃N₄ composites, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 095309. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD719>.
- [410] L. Zhu, Y. Wang, F. Hu, H. Song, Structural and friction characteristics of g-C₃N₄/PVDF composites, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 349–354. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.197>.
- [411] A. Tripathi, S. Narayanan, Structural modification of a 2D π -conjugated polymeric material (g-C₃N₄) through boron doping for extended visible light absorption, *Synth. Met.* 260 (2020) 116284. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2019.116284>.
- [412] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S.A.C. Carabineiro, Graphitic carbon nitride: Synthesis, properties, and applications in catalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 16449–16465. <https://doi.org/10.1021/AM502925J/>.
- [413] C. Kuntz, C. Kuhn, H. Weickenmeier, S. Tischer, M. Börnhorst, O. Deutschmann, Kinetic modeling and simulation of high-temperature by-product formation from urea decomposition, *Chem. Eng. Sci.* 246 (2021) 116876. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2021.116876>.
- [414] T. Cheng, K. V. Bets, B.I. Yakobson, Synthesis Landscapes for Ammonia Borane Chemical Vapor Deposition of h-BN and BNNT: Unraveling Reactions and Intermediates from First-Principles, *J. Am. Chem. Soc.* 146 (2024) 9318–9325. <https://doi.org/10.1021/JACS.4C01354/>.
- [415] R.O. Apaydin, A.J. Onnink, X. Liu, A.A.I. Aarnink, M.P. de Jong, D.J. Gravesteijn, A.Y. Kovalgin, Comparative study of thermal and radical-enhanced methods for growing boron nitride films from diborane and ammonia, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 38 (2020) 33411. <https://doi.org/10.1116/6.0000132/98444>.
- [416] Z. Alemoush, N.K. Hossain, A. Tingsuwatit, M. Almohammad, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Toward achieving cost-effective hexagonal BN semi-bulk crystals and BN neutron detectors via halide vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 122 (2023) 12105. <https://doi.org/10.1063/5.0134858>.
- [417] I. Ullah, X.J. Lu, S. Chen, J.H. Li, S. Habib, G. Murtaza, T. Tofaz, A.W. Xu, Electron-Deficient Boron-Doped g-C₃N₄ as an Efficient and Robust Photocatalyst for Visible-Light Driven Hydrogen Evolution from Water Splitting, *Adv. Sustain. Syst.* 8 (2024) 2400103. <https://doi.org/10.1002/ADSU.202400103>.
- [418] F.Z. Tijent, M.B. Bouzourâa, V. Ottapilakkal, A. Perepeliuc, R. Gujrati, P. Vuong, S. Sundaram, M. Faqir, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Hydrogen Confinement in Hexagonal Boron Nitride Bubbles Using UV Laser Illumination, *Small* 20 (2024) 2406794. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202406794>.
- [419] H.T.T. Nguyen, Edge effects on the melting process of two-dimensional hexagonal boron nitride, *Journal of Nanoparticle Research* 2024 26:8 26 (2024) 199-. <https://doi.org/10.1007/S11051-024-06108-X>.
- [420] V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich, W.B. Holzapfel, Refined Phase Diagram of Boron Nitride, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 2903–2905. <https://doi.org/10.1021/JP984682C>.
- [421] H. Koga, Y. Nakamura, S. Watanabe, al -, K. Kudaka, H. Konno, V.Z. Turkevich, Phase diagrams and synthesis of cubic boron nitride, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 10963. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/410>.
- [422] J. Toofan, P.R. Watson, The termination of the α -Al₂O₃ (0001) surface: a LEED crystallography determination, *Surf. Sci.* 401 (1998) 162–172. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)01031-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)01031-5).

- [423] C. Barth, M. Reichling, Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface, *Nature* 2001 414:6859 414 (2001) 54–57. <https://doi.org/10.1038/35102031>.
- [424] K. Kanomata, P. Pansila, H. Ohba, al -, T. Hamaguchi, K. Kita -, L. Zhang, H.C. Jiang, C. Liu, J.W. Dong, P. Chow, Annealing of Al₂O₃ thin films prepared by atomic layer deposition, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) 3707. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/025>.
- [425] M. Broas, J. Lemettinen, T. Sajavaara, M. Tilli, V. Vuorinen, S. Suihkonen, M. Paulasto-Kröckel, In-situ annealing characterization of atomic-layer-deposited Al₂O₃ in N₂, H₂ and vacuum atmospheres, *Thin Solid Films* 682 (2019) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.TSF.2019.03.010>.
- [426] P. Tatarczak, T. Fąs, J. Pawłowski, A.K. Dąbrowska, J. Suffczyński, M. Tokarczyk, P. Wróbel, A. Wyszomółek, J. Binder, Deterministic hBN Bubbles as a Versatile Platform for Studies on Single-Photon Emitters, *Adv. Funct. Mater.* 36 (2025) e26312. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202526312>.
- [427] K.P. Korona, J. Fink-Finowicki, A. Bohdan, R. Stępniewski, H. Teisseyre, Polarized UV–Visible Photoluminescence from Bulk β -Ga₂O₃ Crystals, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* (2025) 2400566. <https://doi.org/10.1002/PSSB.202400566>.
- [428] S. Adachi, Luminescence spectroscopy of Cr³⁺ in Al₂O₃ polymorphs, *Opt. Mater. (Amst).* 114 (2021) 111000. <https://doi.org/10.1016/j.OPTMAT.2021.111000>.
- [429] N.K. Ingle, C. Theodoropoulos, T.J. Mountziaris, R.M. Wexler, F.T.J. Smith, Reaction kinetics and transport phenomena underlying the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of GaAs, *J. Cryst. Growth* 167 (1996) 543–556. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00277-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00277-1).
- [430] G.L. Harris, ed., *Properties of Silicon Carbide*, Inst of Engineering & Technology, 1995.
- [431] K.S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, Microstructural view of anatase to rutile phase transformation examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 314 (2022) 123377. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123377>.
- [432] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7497–7500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.047>.
- [433] S. Paul, A. Choudhury, Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania, *Applied Nanoscience* 2013 4:7 4 (2013) 839–847. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0264-3>.
- [434] J. Iwański, K.P. Korona, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A.K. Dąbrowska, P. Tatarczak, I. Rogala, M. Bilska, M. Wójcik, S. Kret, A. Reszka, B.J. Kowalski, S. Li, A. Pershin, A. Gali, J. Binder, A. Wyszomółek, Revealing polytypism in 2D boron nitride with UV photoluminescence, *Npj 2D Materials and Applications* 2024 8:1 8 (2024) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41699-024-00511-7>.
- [435] K. Era, F. Minami, T. Kuzuba, Fast luminescence from carbon-related defects of hexagonal boron nitride, *J. Lumin.* 24–25 (1981) 71–74. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90223-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90223-4).
- [436] S.F. Chichibu, Y. Ishikawa, H. Kominami, K. Hara, Nearly temperature-independent ultraviolet light emission intensity of indirect excitons in hexagonal BN microcrystals, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 65104. <https://doi.org/10.1063/1.5021788/155027>.
- [437] X.Z. Du, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 21110. <https://doi.org/10.1063/1.4905908>.
- [438] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L.H.G. Tizei, A. Zobelli, Bright UV single photon emission at point defects in h-BN, *Nano Lett.* 16 (2016) 4317–4321. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.6B01368>.
- [439] T.Q.P. Vuong, G. Cassabois, P. Valvin, A. Ouerghi, Y. Chassagneux, C. Voisin, B. Gil, Phonon-Photon Mapping in a Color Center in Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 097402. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.117.097402>.

- [440] L. Museur, E. Feldbach, A. Kanaev, Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B Condens. Matter Phys.* 78 (2008) 155204. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.78.155204>.
- [441] S. Li, A. Pershin, P. Li, A. Gali, Exceptionally strong coupling of defect emission in hexagonal boron nitride to stacking sequences, *NPJ 2D Mater. Appl.* 8 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41699-024-00455-y>.
- [442] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka, Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2842. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2842>.
- [443] P.J. Dean, R.L. Hartman, Magneto-Optical Properties of the Dominant Bound Excitons in Undoped 6H SiC, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4911. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4911>.
- [444] W. Suttrop, G. Pensl, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder, Hall effect and infrared absorption measurements on nitrogen donors in 6H-silicon carbide, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3708–3713. <https://doi.org/10.1063/1.352318>.
- [445] C. Kisielowski-Kemmerich, K. Maier, J. Schneider, V. Oding, Excited Defect Energy States from Temperature Dependent ESR, *Materials Science Forum* 83–87 (1992) 1171–1176. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.83-87.1171>.
- [446] J. Schneider, K. Maier, Point defects in silicon carbide, *Physica B Condens. Matter* 185 (1993) 199–206. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90237-Z](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90237-Z).
- [447] R. Bourrellier, M. Amato, L.H. Galvão Tizei, C. Giorgetti, A. Gloter, M.I. Heggie, K. March, O. Stéphan, L. Reining, M. Kociak, A. Zobelli, Nanometric Resolved Luminescence in h-BN Flakes: Excitons and Stacking Order, *ACS Photonics* 1 (2014) 857–862. <https://doi.org/10.1021/PH500141J>.
- [448] C. Su, F. Zhang, S. Kahn, B. Shevitski, J. Jiang, C. Dai, A. Ungar, J.H. Park, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, Z. Tang, W. Zhang, F. Wang, M. Crommie, S.G. Louie, S. Aloni, A. Zettl, Tuning colour centres at a twisted hexagonal boron nitride interface, *Nature Materials* 2022 21:8 21 (2022) 896–902. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01303-4>.
- [449] S. Li, A. Pershin, G. Thiering, P. Udvarhelyi, A. Gali, Ultraviolet Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride from Carbon Clusters, *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022) 3150–3157. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.2C00665>.
- [450] H. Hamdi, G. Thiering, Z. Bodrog, V. Ivády, A. Gali, Stone–Wales defects in hexagonal boron nitride as ultraviolet emitters, *Npj Computational Materials* 2020 6:1 6 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00451-y>.
- [451] T. Korona, M. Chojacki, Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers, *Int. J. Quantum Chem.* 119 (2019) e25925. <https://doi.org/10.1002/QUA.25925>.
- [452] M. MacKoit-Sinkevičiene, M. MacIaszek, C.G. Van De Walle, A. Alkauskas, Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5124153>.
- [453] M. Winter, M.H.E. Bousquet, D. Jacquemin, I. Duchemin, X. Blase, Photoluminescent properties of the carbon-dimer defect in hexagonal boron-nitride: A many-body finite-size cluster approach, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021) 95201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.095201>.
- [454] 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 (2007) 095503. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.98.095503>.
- [455] R. Cuscó, L. Artús, J.H. Edgar, S. Liu, G. Cassaboïs, B. Gil, Isotopic effects on phonon anharmonicity in layered van der Waals crystals: Isotopically pure hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.155435>.
- [456] D. Curie, L. Marton, Luminescence cristalline, *Phys. Today* 13 (1960) 58–60. <https://doi.org/10.1063/1.3062777>.

- [457] P. Tatarczak, H. Turski, K.P. Korona, E. Grzanka, C. Skierbiszewski, A. Wyszomolek, Optical properties of N-polar GaN: The possible role of nitrogen vacancy-related defects, *Appl. Surf. Sci.* 566 (2021) 150734. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.150734>.
- [458] A. Gale, M. Kianinia, J. Horder, C. Tweedie, M. Singhal, D. Scognamiglio, J. Qi, K. Liu, C. Verdi, I. Aharonovich, M. Toth, Quantum Emitters in Rhombohedral Boron Nitride, *Adv. Opt. Mater.* 13 (2025) e00593. <https://doi.org/10.1002/adom.202500593>.
- [460] G.D. Miller, R.G. Batchko, W.M. Tulloch, D.R. Weise, M.M. Fejer, R.L. Byer, 42%-efficient single-pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate, *Optics Letters*, Vol. 22, Issue 24, Pp. 1834–1836 22 (1997) 1834–1836. <https://doi.org/10.1364/OL.22.001834>.
- [461] P. Ni, B. Ma, X. Wang, B. Cheng, D. Zhang, Second-harmonic generation in two-dimensional periodically poled lithium niobate using second-order quasiphase matching, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4230–4232. <https://doi.org/10.1063/1.1579856>.
- [462] X. Gu, R.Y. Korotkov, Y.J. Ding, J.U. Kang, J.B. Khurgin, Backward second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate, *JOSA B*, Vol. 15, Issue 5, Pp. 1561–1566 15 (1998) 1561–1566. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.001561>.
- [463] V. Bermúdez, A. Gil, L. Arizmendi, J. Colchero, A.M. Baró, E. Díez, Techniques of observation and characterization of the domain structure in periodically poled lithium niobate, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2814–2821. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0402>.
- [464] Q. Liu, Y. Song, L. Bai, L. Zhang, X. Chen, X. Zhao, F. Wang, H. Liu, D. Wang, Y. Li, Y. Sang, Promoting Periodical Poling in Lithium Niobate Crystal Through Surface Acoustic Wave-Induced Local Lattice Activation, *Laser Photon. Rev.* 18 (2024) 2400248. <https://doi.org/10.1002/LPOR.202400248>.
- [465] S. Zhang, H. Ji, K. Liu, al -, X. Zhao, S. Zheng, Z. Li -, X. Liang, Y. Yu, R. Liu, W. Liu, S. Shen, Flexoelectricity in periodically poled lithium niobate by PFM, *J. Phys. D Appl. Phys.* 55 (2022) 335303. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AC7265>.
- [466] B.J. Rodriguez, A. Gruverman, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, J.S. Cross, Three-dimensional high-resolution reconstruction of polarization in ferroelectric capacitors by piezoresponse force microscopy, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1958–1962. <https://doi.org/10.1063/1.1638889>.
- [467] S. V. Kalinin, E. Karapetian, M. Kachanov, Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.184101>.
- [468] Y.Y. Choi, P. Sharma, C. Phatak, D.J. Gosztola, Y. Liu, J. Lee, B. Lee, J. Li, A. Gruverman, S. Ducharme, S. Hong, Enhancement of Local Piezoresponse in Polymer Ferroelectrics via Nanoscale Control of Microstructure, *ACS Nano* 9 (2015) 1809–1819. <https://doi.org/10.1021/NN5067232>.
- [469] Y. Liu, Y. Sun, W. Lu, H. Wang, Z. Wang, B. Yu, T. Li, K. Zeng, Variation of contact resonance frequency during domain switching in PFM measurements for ferroelectric materials, *Journal of Materiomics* 6 (2020) 109–118. <https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2019.12.011>.
- [470] D. Liu, C. Tian, C. Ma, L. Luo, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, D. Sun, F. Wang, Composition, electric-field and temperature induced domain evolution in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-SrTiO₃ solid solutions by piezoresponse force microscopy, *Scr. Mater.* 123 (2016) 64–68. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.06.002>.
- [471] J.P. Killgore, L. Robins, L. Collins, Electrostatically-blind quantitative piezoresponse force microscopy free of distributed-force artifacts, *Nanoscale Adv.* 4 (2022) 2036–2045. <https://doi.org/10.1039/D2NA00046F>.
- [472] C.R. Woods, P. Ares, H. Nevison-Andrews, M.J. Holwill, R. Fabregas, F. Guinea, A.K. Geim, K.S. Novoselov, N.R. Walet, L. Fumagalli, Charge-polarized interfacial superlattices in marginally twisted hexagonal boron nitride, *Nature Communications* 2021 12:1 12 (2021) 347-. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20667-2>.

- [473] K. Yasuda, X. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, Stacking-engineered ferroelectricity in bilayer boron nitride, *Science* (1979). 372 (2021) 1458–1462. <https://doi.org/10.1126/science.abd3230>.
- [474] M. Vizner Stern, Y. Waschitz, W. Cao, I. Nevo, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Sela, M. Urbakh, O. Hod, M. Ben Shalom, Interfacial ferroelectricity by van der Waals sliding, *Science* (1979). 372 (2021) 142–1466. <https://doi.org/10.1126/science.abe8177>.
- [475] I.V.. Markov, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, 3rd ed., World Scientific Publishing Co, 2017.
- [476] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Role of Dislocations in Crystal Growth, *Nature* 1949 163:4141 163 (1949) 398–399. <https://doi.org/10.1038/163398a0>.
- [477] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 243 (1951) 299–358. <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>.
- [478] M.J. Shearer, L. Samad, Y. Zhang, Y. Zhao, A. Puretzky, K.W. Eliceiri, J.C. Wright, R.J. Hamers, S. Jin, Complex and Noncentrosymmetric Stacking of Layered Metal Dichalcogenide Materials Created by Screw Dislocations, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3496–3504. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12559>.
- [479] X. Fan, Y. Zhao, W. Zheng, H. Li, X. Wu, X. Hu, X. Zhang, X. Zhu, Q. Zhang, X. Wang, B. Yang, J. Chen, S. Jin, A. Pan, Controllable Growth and Formation Mechanisms of Dislocated WS₂ Spirals, *Nano Lett.* 18 (2018) 3885–3892. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01210>.
- [480] L. Zhang, K. Liu, A.B. Wong, J. Kim, X. Hong, C. Liu, T. Cao, S.G. Louie, F. Wang, P. Yang, Three-Dimensional Spirals of Atomic Layered MoS₂, *Nano Lett.* 14 (2014) 6418–6423. <https://doi.org/10.1021/nl502961e>.
- [481] H.J. Park, R.Y. Tay, X. Wang, W. Zhao, J.H. Kim, R.S. Ruoff, F. Ding, E.H.T. Teo, Z. Lee, Double-Spiral Hexagonal Boron Nitride and Shear Strained Coalescence Boundary, *Nano Lett.* 19 (2019) 4229–4236. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05034>.
- [482] R.Y. Tay, H.J. Park, J. Lin, Z.K. Ng, L. Jing, H. Li, M. Zhu, S.H. Tsang, Z. Lee, E.H.T. Teo, Concentric and Spiral Few-Layer Graphene: Growth Driven by Interfacial Nucleation vs Screw Dislocation, *Chemistry of Materials* 30 (2018) 6858–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03024>.
- [483] J. Wu, Z. Hu, Z. Jin, S. Lei, H. Guo, K. Chatterjee, J. Zhang, Y. Yang, B. Li, Y. Liu, J. Lai, R. Vajtai, B. Yakobson, M. Tang, J. Lou, P.M. Ajayan, J. Wu, Z. Hu, Z. Jin, S. Lei, H. Guo, K. Chatterjee, J. Zhang, Y. Yang, B. Li, Y. Liu, J. Lai, R. Vajtai, B. Yakobson, M. Tang, J. Lou, P.M. Ajayan, Spiral Growth of SnSe₂ Crystals by Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater. Interfaces* 3 (2016) 1600383. <https://doi.org/10.1002/admi.201600383>.
- [484] Y.R. Chang, N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, F.H. Chu, C.J. Lee, T. Nishimura, R. Xiang, W.H. Chang, S. Maruyama, K. Nagashio, Atomic-Step-Induced Screw-Dislocation-Driven Spiral Growth of SnS, *Chemistry of Materials* 33 (2020) 186–194. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03184>.
- [485] M. Lewin, L. Mester, T. Saltzmann, S.J. Chong, M. Kaminski, B. Hauer, M. Pohlmann, A.M. Mio, M. Wirtsohn, P. Jost, M. Wuttig, U. Simon, T. Taubner, Sb₂Te₃ Growth Study Reveals That Formation of Nanoscale Charge Carrier Domains Is an Intrinsic Feature Relevant for Electronic Applications, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 6834–6842. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01660>.
- [486] A. Zhuang, J.J. Li, Y.C. Wang, X. Wen, Y. Lin, B. Xiang, X. Wang, J. Zeng, Screw-dislocation-driven bidirectional spiral growth of Bi₂Se₃ nanoplates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6425–6429. <https://doi.org/10.1002/anie.201403530>.
- [487] Y. Zhao, S. Jin, Stacking and Twisting of Layered Materials Enabled by Screw Dislocations and Non-Euclidean Surfaces, *Acc. Mater. Res.* 3 (2022) 369–378. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00245>.
- [488] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an

electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature Nanotechnology* 2008 3:4 3 (2008) 210–215. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>.

[489] U. Lee, Y. Han, S. Lee, J.S. Kim, Y.H. Lee, U.J. Kim, H. Son, Time Evolution Studies on Strain and Doping of Graphene Grown on a Copper Substrate Using Raman Spectroscopy, *ACS Nano* 14 (2019) 919–926. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.9B08205>.

[490] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands, Review on spintronics: Principles and device applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 509 (2020) 166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.

[491] F.F. Murzakhanov, M.A. Sadovnikova, I.N. Gracheva, G. V Mamin, E.I. Baibekov, E.N. Mokhov, Exploring the properties of the VB– defect in hBN: optical spin polarization, Rabi oscillations, and coherent nuclei modulation, *Nanotechnology* 35 (2024) 155001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad1940>.

[492] W. Liu, V. Ivády, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, S. Yu, Y. Meng, Z.-A. Wang, N.-J. Guo, F.-F. Yan, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, X. Liu, Z.-Q. Zhou, Y. Dong, X.-D. Chen, F.-W. Sun, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, A. Gali, C.-F. Li, G.-C. Guo, Coherent dynamics of multi-spin VB- center in hexagonal boron nitride, *Nat. Commun.* 13 (2022) 5713. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33399-2>.

[493] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov, Room temperature coherent control of spin defects in hexagonal boron nitride, *Sci. Adv.* 7 (2021). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf3630>.

[494] H.L. Stern, Q. Gu, J. Jarman, S. Eizagirre Barker, N. Mendelson, D. Chugh, S. Schott, H.H. Tan, H. Sirringhaus, I. Aharonovich, M. Atatüre, Room-temperature optically detected magnetic resonance of single defects in hexagonal boron nitride, *Nat. Commun.* 13 (2022) 618. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28169-z>.

[495] F. Murzakhanov, B. Yavkin, G. Mamin, S. Orlinskii, I. Mumdzhi, I. Gracheva, B. Gabbasov, A. Smirnov, V. Davydov, V. Soltamov, Creation of Negatively Charged Boron Vacancies in Hexagonal Boron Nitride Crystal by Electron Irradiation and Mechanism of Inhomogeneous Broadening of Boron Vacancy-Related Spin Resonance Lines, *Nanomaterials* 11 (2021) 1373. <https://doi.org/10.3390/nano11061373>.

[496] F.F. Murzakhanov, I.E. Mumdzhi, G. V. Mamin, R. V. Yusupov, V. Yu. Davydov, A.N. Smirnov, M. V. Muzafarova, S.S. Nagalyuk, V.A. Soltamov, Generation of Optically Addressable Spin Centers in Hexagonal Boron Nitride by Proton Irradiation, *Physics of the Solid State* 64 (2022) 210–214. <https://doi.org/10.1134/S1063783422050067>.

[497] J.R. Toledo, D.B. de Jesus, M. Kianinia, A.S. Leal, C. Fantini, L.A. Cury, G.A.M. Sáfar, I. Aharonovich, K. Krambrock, Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 155203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.155203>.

[498] Q. Weng, D.G. Kvashnin, X. Wang, O. Cretu, Y. Yang, M. Zhou, C. Zhang, D.M. Tang, P.B. Sorokin, Y. Bando, D. Golberg, Tuning of the Optical, Electronic, and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanosheets with Oxygen Doping and Functionalization, *Advanced Materials* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201700695>.

[499] R. Shankar, M. Sachs, L. Francàs, D. Lubert-Perquel, G. Kerherve, A. Regoutz, C. Petit, Porous boron nitride for combined CO₂ capture and photoreduction, *J. Mater. Chem. A Mater.* 7 (2019) 23931–23940. <https://doi.org/10.1039/c9ta02793a>.

[500] A. Gottscholl, M. Diez, V. Soltamov, C. Kasper, D. Krauß, A. Sperlich, M. Kianinia, C. Bradac, I. Aharonovich, V. Dyakonov, Spin defects in hBN as promising temperature, pressure and magnetic field quantum sensors, *Nature Communications* 2021 12:1 12 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24725-1>.

[501] S. Ngamprapawat, J. Kawase, T. Nishimura, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Nagashio, From *h* -BN to Graphene: Characterizations of Hybrid Carbon-Doped *h* -BN for Applications in Electronic and Optoelectronic Devices, *Adv. Electron. Mater.* 9 (2023). <https://doi.org/10.1002/aelm.202300083>.

- [502] C. Huang, C. Chen, M. Zhang, L. Lin, X. Ye, S. Lin, M. Antonietti, X. Wang, Carbon-doped BN nanosheets for metal-free photoredox catalysis, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7698. <https://doi.org/10.1038/ncomms8698>.
- [503] I.G. Crouch, *The Science of Armour Materials*, Elsevier, 2017.
- [504] S.D. Nehate, A.K. Saikumar, A. Prakash, K.B. Sundaram, A review of boron carbon nitride thin films and progress in nanomaterials, *Mater. Today Adv.* 8 (2020) 100106. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100106>.
- [505] S. Li, A. Gali, Bistable carbon-vacancy defects in h-BN, *Frontiers in Quantum Science and Technology* 1 (2022). <https://doi.org/10.3389/frqst.2022.1007756>.
- [506] W. Liu, N.-J. Guo, S. Yu, Y. Meng, Z.-P. Li, Y.-Z. Yang, Z.-A. Wang, X.-D. Zeng, L.-K. Xie, Q. Li, J.-F. Wang, J.-S. Xu, Y.-T. Wang, J.-S. Tang, C.-F. Li, G.-C. Guo, Spin-active defects in hexagonal boron nitride, *Materials for Quantum Technology* 2 (2022) 032002. <https://doi.org/10.1088/2633-4356/ac7e9f>.
- [507] 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 (2018) 214104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214104>.
- [508] M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas, Thermodynamics of carbon point defects in hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 014005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.014005>.
- [509] P. Auburger, A. Gali, Towards ab initio identification of paramagnetic substitutional carbon defects in hexagonal boron nitride acting as quantum bits, *Phys. Rev. B* 104 (2021) 075410. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.104.075410>.
- [510] A. Sajid, K.S. Thygesen, VNCB defect as source of single photon emission from hexagonal boron nitride, *2d Mater.* 7 (2020) 031007. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AB8F61>.
- [511] F.F. Murzakhanov, B. V. Yavkin, G. V. Mamin, S.B. Orlinskii, I.E. Mumdzhi, I.N. Gracheva, B.F. Gabbasov, A.N. Smirnov, V.Y. Davydov, V.A. Soltamov, Creation of negatively charged boron vacancies in hexagonal boron nitride crystal by electron irradiation and mechanism of inhomogeneous broadening of boron vacancy-related spin resonance lines, *Nanomaterials* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11061373>.
- [512] J.R. Toledo, K. Krambrock, Identification and thermal stability of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride (h-BN), *J. Phys. D Appl. Phys.* 54 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc37c>.
- [513] S.C. Lee, S.S. Ng, H. Abu Hassan, Z. Hassan, T. Dumelow, Crystal orientation dependence of polarized infrared reflectance response of hexagonal sapphire crystal, *Opt. Mater. (Amst.)* 37 (2014) 773–779. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.09.006>.
- [514] J. Iwański, J. Kierdaszuk, A. Ciesielski, J. Binder, A. Drabińska, A. Wyszomolek, Manipulating carbon related spin defects in boron nitride by changing the MOCVD growth temperature, *Diam. Relat. Mater.* 147 (2024) 111291. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2024.111291>.
- [515] P. Bhattacharyya, S. Sahoo, A.H. Seikh, S.M.A.K. Mohammed, A. Sarkar, N. Alharthi, Synthesis, characterization and optical property study of BCNO and BCN related nanopowder, *Diam. Relat. Mater.* 92 (2019) 235–241. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2019.01.006>.
- [516] Y. Wada, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, The control of BN and BC bonds in BCN films synthesized using pulsed laser deposition, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 620–624. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00204-1).
- [517] J. Lü, H. Li, P. Zhu, X. Lü, Y. Li, Composited BCN/carbon fibers prepared by hot-filament chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4963–4967. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.004>.

- [518] NIST Chemistry WebBook, 69 (2023). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [519] P.R. Solomon, R.M. Carangelo, FTIR analysis of coal. I. Techniques and determination of hydroxyl concentrations, n.d.
- [520] A.K. Dąbrowska, J. Binder, I. Prozheev, F. Tuomisto, J. Iwański, M. Tokarczyk, K.P. Korona, G. Kowalski, R. Stępniewski, A. Wyszomolek, Defects in layered boron nitride grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: luminescence and positron annihilation studies, *J. Lumin.* 269 (2024) 120486. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120486>.
- [521] L. Shi, K. Chang, H. Zhang, X. Hai, L. Yang, T. Wang, J. Ye, Drastic Enhancement of Photocatalytic Activities over Phosphoric Acid Protonated Porous g-C₃N₄ Nanosheets under Visible Light, *Small* (2016) 4431–4439. <https://doi.org/10.1002/sml.201601668>.
- [522] M. Cao, J. Zuo, Y. Huang, Z. Liu, Synthesis of tubular g-C₃N₄ via a H₂SO₄-assisted precursor self-assembly strategy for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 2022–2029. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02721-y>.
- [523] A. Dai, Z. Huang, L. Tian, Z. Zhang, X. Guan, L. Guo, Phenyl-incorporated carbon nitride photocatalyst with extended visible-light-absorption for enhanced hydrogen production from water splitting, *J. Colloid Interface Sci.* 622 (2022) 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.159>.
- [524] X. Xing, H. Zhu, M. Zhang, L. Hou, Q. Li, J. Yang, Interfacial oxygen vacancy layer of a Z-scheme BCN-TiO₂ heterostructure accelerating charge carrier transfer for visible light photocatalytic H₂ evolution, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 3629–3637. <https://doi.org/10.1039/c8cy01035h>.
- [525] Y. Wang, G. Chen, H. Weng, L. Wang, J. Chen, S. Cheng, P. Zhang, M. Wang, X. Ge, H. Chen, W. Huang, M. Lin, Carbon-doped boron nitride nanosheets with adjustable band structure for efficient photocatalytic U(VI) reduction under visible light, *Chemical Engineering Journal* 410 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128280>.
- [526] J.R. Toledo, D.B. De Jesus, M. Kianinia, A.S. Leal, C. Fantini, L.A. Cury, G.A.M. Sáfar, I. Aharonovich, K. Krambrock, Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 98 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.155203>.
- [527] 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 (2020) 540–545. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0619-6>.
- [528] J. Li, E.R. Glaser, C. Elias, G. Ye, D. Evans, L. Xue, S. Liu, G. Cassaboiss, B. Gil, P. Valvin, T. Pelini, A.L. Yeats, R. He, B. Liu, J.H. Edgar, Defect Engineering of Monoisotopic Hexagonal Boron Nitride Crystals via Neutron Transmutation Doping, *Chemistry of Materials* 33 (2021) 9231–9239. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02849>.
- [529] S. Li, A. Gali, Identification of an Oxygen Defect in Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022) 9544–9551. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02687>.
- [530] A.M. Panich, A.I. Shames, N.A. Sergeev, Paramagnetic Impurities in Graphene Oxide, *Appl. Magn. Reson.* 44 (2013) 107–116. <https://doi.org/10.1007/s00723-012-0392-z>.
- [531] B. Wang, A.J. Fielding, R.A.W. Dryfe, Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Structure of Graphene Oxide: pH-Dependence of the Spectroscopic Response, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 19–27. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01329>.
- [532] A. Patra, R.E. Tallman, B.A. Weinstein, Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr³⁺ in Al₂O₃ nanocrystals, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.10.002>.
- [533] N. Mironova – Ulmane, M.G. Brik, J. Grube, G. Krieke, M. Kemere, A. Antuzevics, E. Gabrusenoks, V. Skvortsova, E. Elsts, A. Sarakovskis, M. Piasecki, A.I. Popov, EPR, optical and thermometric studies of Cr³⁺ ions in the α-Al₂O₃ synthetic single crystal, *Opt. Mater. (Amst)*. 132 (2022) 112859. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.112859>.

- [534] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Macko, A. Alkauskas, C.G. Van de Walle, Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 214104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214104>.
- [535] H.M. Manasevit, W.B. Hewitt, A.J. Nelson, A.R. Mason, The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials VIII. Feasibility Studies of the Growth of Group III-Group V Compounds of Boron by MOCVD, *J. Electrochem. Soc* 136 (1989) 51.
- [536] A.S. Palankoeva, Y.S. Zimin, A.A. Zakharov, V.S. Arutyunov, Pyrolysis of Ethane and Propane in a Temperature Range of 773–1023 K, *Kinetics and Catalysis* 63 (2022) 243–247. <https://doi.org/10.1134/S0023158422030077>.
- [537] M. Benés, G. Pozo, M. Abián, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Experimental study of the pyrolysis of NH₃ under flow reactor conditions, *Energy and Fuels* 35 (2021) 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C03387>.
- [538] M. Cao, J. Zuo, Y. Huang, Z. Liu, Synthesis of tubular g-C₃N₄ via a H₂SO₄-assisted precursor self-assembly strategy for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 2022–2029. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02721-y>.
- [539] L. Shi, K. Chang, H. Zhang, X. Hai, L. Yang, T. Wang, J. Ye, Drastic Enhancement of Photocatalytic Activities over Phosphoric Acid Protonated Porous g-C₃N₄ Nanosheets under Visible Light, *Small* 12 (2016) 4431–4439. <https://doi.org/10.1002/sml.201601668>.
- [540] John A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed., McGRAW-HILL, INC., 1999.
- [541] S.C. Scholten, J. Iwański, K. Xing, J. Binder, A.K. Dąbrowska, H.H. Tan, T.S. Cheng, J. Bradford, C.J. Mellor, P.H. Beton, S. V. Novikov, J. Mischke, S. Pasko, E. Yengel, A. Henning, S. Krotkus, A. Wyszomolek, J.-P. Tetienne, Optically detected magnetic resonance of wafer-scale hexagonal boron nitride thin films, (2025).
- [542] S. Nishimura, M. Tsukamoto, K. Sasaki, K. Kobayashi, Investigations of optical aberration on quantum diamond microscopy toward high spatial resolution and sensitivity, *Review of Scientific Instruments* 96 (2025) 53706. <https://doi.org/10.1063/5.0204566>.
- [543] S.C. Scholten, I.O. Robertson, G.J. Abrahams, P. Singh, A.J. Healey, J.P. Tetienne, Aberration control in quantitative widefield quantum microscopy, *AVS Quantum Science* 4 (2022). <https://doi.org/10.1116/5.0114436>.
- [544] Rogoża Jakub, *Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu*, Uniwersytet Warszawski, 2025.
- [545] Q.W. Wang, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Critical thickness of hexagonal GaBN/BN heterostructures, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 205703. <https://doi.org/10.1063/1.5098796/124431>.
- [546] Q. Wang, R. Uddin, X. Du, J. Li, J. Lin, H. Jiang, Synthesis and photoluminescence properties of hexagonal BGaN alloys and quantum wells, *Applied Physics Express* 12 (2018) 011002. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/AAEE8D>.
- [547] Q.W. Wang, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Growth and properties of hexagonal boron nitride (h-BN) based alloys and quantum wells, *Wide Bandgap Semiconductor-Based Electronics* (2020) 20-1-20–39. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2516-5CH20>.
- [548] P. Vuong, A. Mballo, S. Sundaram, G. Patriarche, Y. Halfaya, S. Karakchou, A. Srivastava, K. Krishnan, N.Y. Sama, T. Ayari, S. Gautier, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Single crystalline boron rich B(Al)N alloys grown by MOVPE, *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5135505>.
- [549] J. Iwański, M. Tokarczyk, A.K. Dąbrowska, J. Pawłowski, P. Tatarczak, M. Strawski, K. Sobczak, M. Biłska, M. Wójcik, S. Kret, J. Binder, A. Wyszomolek, Alloying hBN with aluminum influences absorption and electronic properties, *Sci. Rep.* 15 (2025) 1–11. <https://doi.org/10.1038/S41598-025-92671-9>; SUBJMETA.

- [550] Y. Hasegawa, T. Akiyama, A.M. Pradipto, K. Nakamura, T. Ito, Theoretical investigations on the structural stability and miscibility in baln and bgan alloys: Bond-order interatomic potential calculations, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) 0–5. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab06af>.
- [551] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, Effects of lattice constraint on structures and electronic properties of BAlN and BGaN alloys: A first-principles study, *Applied Physics Express* 11 (2018). <https://doi.org/10.7567/APEX.11.025501>.
- [552] Z.Y. Al Balushi, K. Wang, R.K. Ghosh, R.A. Vilá, S.M. Eichfeld, J.D. Caldwell, X. Qin, Y.C. Lin, P.A. Desario, G. Stone, S. Subramanian, D.F. Paul, R.M. Wallace, S. Datta, J.M. Redwing, J.A. Robinson, Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation, *Nature Materials* 15:11 15 (2016) 1166–1171. <https://doi.org/10.1038/nmat4742>.
- [553] G. Sfuncia, G. Nicotra, F. Giannazzo, B. Pécz, G.K. Gueorguiev, A. Kakanakova-Georgieva, 2D graphitic-like gallium nitride and other structural selectivity in confinement at the graphene/SiC interface, *CrystEngComm* 25 (2023) 5810. <https://doi.org/10.1039/d3ce00515a>.
- [554] P. Vuong, S. Sundaram, A. Mballo, G. Patriarche, S. Leone, F. Benkhelifa, S. Karrakchou, T. Moudakir, S. Gautier, P.L. Voss, J.P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Control of the Mechanical Adhesion of III-V Materials Grown on Layered h-BN, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 55460–55466. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16850>.
- [555] A. Ciesielski, J. Iwański, P. Wróbel, R. Bożek, S. Kret, J. Turczyński, J. Binder, K.P. Korona, R. Stępniewski, A. Wyszmołek, All-BN distributed Bragg reflectors fabricated in a single MOCVD process, *Nanotechnology* 35 (2023) 055202. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AD06D1>.
- [556] J. Iwański, M. Tokarczyk, A.K. Dąbrowska, M. Bilska, K. Sobczak, J. Binder, A. Wyszmołek, Controlled MOVPE growth of sp²-bonded BAlN alloys: Influence of precursor injection schemes on crystal structure and optical properties, *J. Alloys Compd.* 1057 (2026) 186725. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2026.186725>.
- [557] D.G. Zhao, J.J. Zhu, D.S. Jiang, H. Yang, J.W. Liang, X.Y. Li, H.M. Gong, Parasitic reaction and its effect on the growth rate of AlN by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 72–75. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2005.11.083>.
- [558] A. V. Lobanova, E. V. Yakovlev, R.A. Talalaev, S.B. Thapa, F. Scholz, Growth conditions and surface morphology of AlN MOVPE, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4935–4938. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2008.07.098>.
- [559] K. Nagamatsu, S. Tsuda, T. Miyagawa, R. Aono, H. Hirayama, Y. Takashima, Y. Naoi, Reduction of parasitic reaction in high-temperature AlN growth by jet stream gas flow metal–organic vapor phase epitaxy, *Scientific Reports* 2022 12:1 12 (2022) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10937-y>.
- [560] C. Bayram, N. Př-Laperne, R. McClintock, B. Fain, M. Razeghi, Pulsed metal-organic chemical vapor deposition of high-quality AlN/GaN superlattices for near-infrared intersubband transitions, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 121902. <https://doi.org/10.1063/1.3104857/151803>.
- [561] A.T. Collins, E.C. Lightowlers, P.J. Dean, Lattice Vibration Spectra of Aluminum Nitride, *Physical Review* 158 (1967) 833. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.158.833>.
- [562] I.H. Malitson, Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire, *J. Opt. Soc. Am.* 52 (1962) 1377. <https://doi.org/10.1364/josa.52.001377>.
- [563] W. Paszkowicz, J.B. Pelka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadło, Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 K temperature range, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 75 (2002) 431–435. <https://doi.org/10.1007/s003390100999>.
- [564] 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 (2021) 953–963. <https://doi.org/10.1007/S40843-020-1527-0/METRICS>.

- [565] T. Goto, O.L. Anderson, I. Ohno, S. Yamamoto, Elastic constants of corundum up to 1825 K, *J. Geophys. Res.* 94 (1989) 7588–7602. <https://doi.org/10.1029/JB094IB06P07588>.
- [566] Y. Liu, S. Bhowmick, B.I. Yakobson, BN White Graphene with “Colorful” Edges: The Energies and Morphology, *Nano Lett.* 11 (2011) 3113–3116. <https://doi.org/10.1021/NL2011142>.
- [567] P. Liu, H. Tian, W. Windl, G. Gu, G. Duscher, Y. Wu, M. Zhao, J. Guo, B. Xu, L. Liu, Direct imaging of the nitrogen-rich edge in monolayer hexagonal boron nitride and its band structure tuning, *Nanoscale* 11 (2019) 20676–20684. <https://doi.org/10.1039/C9NR07147D>.
- [568] M.H. Khan, H.K. Liu, X. Sun, Y. Yamauchi, Y. Bando, D. Golberg, Z. Huang, Few-atomic-layered hexagonal boron nitride: CVD growth, characterization, and applications, *Materials Today* 20 (2017) 611–628. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2017.04.027>.
- [569] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, E. Sutter, Chemical Vapor Deposition and Etching of High-Quality Monolayer Hexagonal Boron Nitride Films, *ACS Nano* 5 (2011) 7303–7309. <https://doi.org/10.1021/NN202141K>.
- [570] I.C. Oliveira, C. Otani, H.S. Maciel, M. Massi, L.K. Noda, M.L.A. Temperini, Raman active E2 modes in aluminum nitride films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 12 (2001) 259–262. <https://doi.org/10.1023/A:1011267505539>.
- [571] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin, Optical properties of hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5560. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5560>.
- [572] J. Li, S. Majety, R. Dahal, W.P. Zhao, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Dielectric strength, optical absorption, and deep ultraviolet detectors of hexagonal boron nitride epilayers, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 45. <https://doi.org/10.1063/1.4764533/24853>.
- [573] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert, Epitaxially grown AlN and its optical band gap, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 292–296. <https://doi.org/10.1063/1.1661876>.
- [574] JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, n.d.
- [575] M. Ghorbanzadeh Ahangari, A. Fereidoon, A. Hamed Mashhadzadeh, Interlayer interaction and mechanical properties in multi-layer graphene, Boron-Nitride, Aluminum-Nitride and Gallium-Nitride graphene-like structure: A quantum-mechanical DFT study, *Superlattices Microstruct.* 112 (2017) 30–45. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2017.09.005>.
- [576] JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, in: n.d.
- [577] C. Androulidakis, E.N. Koukaras, M. Poss, K. Papagelis, C. Galiotis, S. Tawfick, Strained hexagonal boron nitride: Phonon shift and Grüneisen parameter, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 241414. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.97.241414>.
- [578] C. Elias, G. Fugallo, P. Valvin, C. L’Henoret, J. Li, J.H. Edgar, F. Sottile, M. Lazzeri, A. Ouerghi, B. Gil, G. Cassabois, Flat Bands and Giant Light-Matter Interaction in Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 127 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.137401>.
- [579] R. Collazo, S. Mita, A. Aleksov, R. Schlessler, Z. Sitar, Growth of Ga- and N- polar gallium nitride layers by metalorganic vapor phase epitaxy on sapphire wafers, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 586–590. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.080>.
- [580] O. Briot, J.P. Alexis, M. Tchounkeu, R.L. Aulombard, Optimization of the MOVPE growth of GaN on sapphire, *Materials Science and Engineering: B* 43 (1997) 147–153. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01852-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01852-1).
- [581] B. V. L’vov, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN, *Thermochim. Acta* 360 (2000) 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00558-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00558-X).