

Prof. dr. hab. Detlef Hommel
Polski Ośrodek Rozwoju Technologii
PORT
Sieć Badawcza Łukasiewicz
ul. Stabłowicka 147
54-066 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Ewelina Blanka Moźdzynska

Struktura oraz właściwości luminescencyjne warstw epitaksjalnych azotu galu z borem (BGaN)

Pani mgr. Inż. Ewelina Moźdzynska podjęła się w swojej pracy doktorskiej trudnym materiałowemu tematowi warstw i struktur azotku galu z borem. Jest to wysłaniem z kilku powodów. Po przełomach osiągniętych w latach 90 z domieszkowaniem typu p azotków grupy-III (AlGaInN) i realizowaniu zielonych, niebieskich i energooszczędnych białych LED'ów (Solid State Lighting) następnym wysłaniem stały emitery UV. W ostatniej dekadzie wiele grup badawczych na świecie pracowali nad rozwiązaniami dla wydajnych LED'ów w obszarze UV-B i UV-C. Niestety, azotki grupy-III mają z różnych powodów zasadnicze ograniczenia i nie udało się w sposób znaczący wydajność takich emiterów. Jednym z możliwych rozwiązań jest kombinacja z azotkiem boru (BGaN, BAlN, ...). BN występuje zarówno w strukturze kubicznej, hexagonalnej jak i wurtzitowej. Nie tylko stałe sieci się różnią, ale i wiele podstawowych własności materiałowych jak n.p. stałe elastyczne, efektywne masy nośników itd. Dlatego jest co prawda wielu prac teoretycznych, ale bardzo mało danych doświadczalnych. Różnica stałych sieci jest nawet większa dla BGaN w porównaniu do BAlN. Mieszanie BN z GaN jest ograniczona do małych składów B w dotąd opublikowanych pracach doświadczalnych. Już tego powodu temat pracy doktorskiej pani mgr. Inż. Eweliny Moźdzynskiej jest dużym wysłaniem a osiągnięte wyniki bardzo cenne dla dalszego rozwoju takich materiałów.

Już w krótkim, ale wystarczającym wprowadzeniu w związki grupy-III staje się jasne, dlaczego dodanie boru do GaN (rysunek 1) jest dobrym rozwiązaniem dla emiterów UV, które w idealnym przypadku powinny bazować na podłożach AlN.

Stan wiedzy na temat związków BGaN jest obszernie omówione i tu nie mam żadnych uwag. Ze zwiększeniem zawartości boru tworzyć się mogą różne fazy ze względu na ograniczoną rozpuszczalność. Wynikiem tego będzie rozkład spinodalny i to niezależnie od warunków wzrostu. Pani mgr. Inż. Ewelina Moźdzynska wróci słusznie uwagę na to, że nawet dane o własnościach optycznych są ograniczone. Jeśli chodzi o defekty, to autorka wróci słusznie uwagę na to, że nawet dla czystego GaN gęstość defektów jest wyjątkowo wysoka a ich struktura nie zawsze do końca rozumiana. Czynnikiem wpływającym jest wielu. Pani Moźdzynska bardzo dokładnie dyskutuje poszczególne ich

rodzaje. Dodając teraz bor do GaN sytuacja się komplikuje, bo danych doświadczalnych jest bardzo mało. Głównie rachunki teoretyczne – o ograniczonej wartości – są dostępne. Podsumując pani mgr. Inż. Ewelina Moźdzynska chodzi do słusznego wniosku, że istnieją poważne luki badawcze i z stąd ciąga motywację dla swojej pracy doktorskiej. Jest to super podejście zamiast ‘szukania niszy do swoich badań’. Świadomie pani Moźdzynska wstawia się prawdziwym wyzwaniom praktycznym w celu podejścia aplikacyjnego struktur B_{GaN}. Z tego wynikają cele badawcze.

W części doświadczalnej najpierw jest omówiona metoda MOVPE oraz reaktor do tego. Używany reaktor AIX-200/4RF jest starszego typu reaktora horyzontalnego. Obecnie preferowane są reaktory wertykalne typu ‘Shower Head’ aby uniknąć przedwczesne reakcje składników chemicznych. Tym bardziej cenić trzeba osiągnięte wyniki w ramach tej pracy doktorskiej. Potem wymieniono używane metody badawcze, co nie wymaga komentarza.

Z rozdziałem 6 zaczyna się meritum tej pracy doktorskiej. Ze względu na to, że podłoża AlN są jeszcze wyjątkowo drogie i w dobrej jakości uzyskane tylko przez 2-3 ośrodki na świecie, używano szafir jako podłoże z buferem AlN.

W następnym rozdziale przedstawione są badania strukturalne, bazujące na SEM oraz AFM. W zależności od temperatury wzrostu warstw B_{GaN}. Zawartość boru wyznaczona była dyfrakcją rentgenowską. Dodatkowo profile SIMS mierzono, aby wyznaczyć równomierność wbudowania się boru. Podsumując można wnioskować, że:

- większa temperatura wzrostu prowadzi do gorszej morfologii, dokumentująca się m. i. większą chropowatością powierzchni.
- przy temperaturze podłoża 840°C najwyższa zawartość boru w B_{GaN} wynosi 2,5%. Tu równomierne wbudowanie się potwierdzono pomiarami SIMS.
- całkowita zawartość wbudowanego boru jest jednak niezależna od temperatury wzrostu, co oznacza, że B się buduje zarówno podstawieniowo jak i międzywęzłowo.

Odnosnie wyników luminescencji, przedstawione w rozdziale 8 wyniki nie są obiecujące dla aplikacji. Ze wzrostem zawartości boru emisja się przesuwa do zakresu czerwonego. Obserwowane emisje pomarańcze i żółtej mogą być związane z defektami. Fioletowe pasmo jest charakterystyczne dla samego GaN. Obserwowany wzrost fotoprzewodnictwa z temperaturą wzrostu może też wskazywać na zwiększenie defektów w materiale.

To jest dokładnie dyskutowane w rozdziale 9. Z pomiarów XRD oraz SIMS już wynikało, że bor się buduje zarówno węzłowo na miejscu galu (B_{Ga}) jak i międzywęzłowo (B_{int}). Dodatkowo luminescencja wskazywało na to, że obserwowane świecenie związane jest obecnością defektów. Dlatego dodatkowo używano metodę spektroskopii fotoprądowej o wysokiej rozdzielczości (HRPITS),

która przydatna jest przy badaniach warstw pół-izolujących z którymi ma się tutaj do czynienia. Otrzymano ciekawe i nowe wyniki. Wzrost iloczynu ruchliwości μ i czasu życia τ ze zwiększeniem temperatury wzrostu interpretowano jako spadek koncentracji defektów oraz niższą koncentrację centrów niepromienistej rekombinacji. Wydaje się to bardzo logiczne. Bez powtarzania wyników, solidnie dyskutowanych, oraz przedstawionej w tym rozdziale dyskusja widać, że wyniki otrzymane za pomocą metody HRPITS są wysoce ciekawe i naprawdę nowe. Wejście boru w pozycje międzywęzłowe powoduje powstanie luk galowych. Energia tworzenia jest niska i B_{Int} jest bardzo ruchliwe, co jest pewnie związane z tym, że bor jest małym atomem. Ciekawe jest też wynik, że ilość defektów w B GaN jest niższa niż w samym GaN.

W ostatnim rozdziale podsumowane są wyniki otrzymane w tej pracy doktorskiej. Pani mgr. Inż. Ewelina Moźdzynska pokazała, że powstanie międzywęzłowego boru jest kluczem do tworzenia się innych defektów w warstwach B GaN. Jednocześnie pokazano, że w tym procesie powstaną luki galowe V_{Ga} . Wyniki te otwierają drogę do lepszego rozumienia chemii defektów w tym materiale a co za tym idzie, do oszacowania możliwości praktycznego zastosowania azotków grupy-III rozrzedzone borem. Przy interpretacji wyników trzeba brać pod uwagę też ziarnistą morfologię tych warstw. Te granice ziaren mogą grać istotną rolę w dyfuzjach zarówno B_{Int} jak i V_{Ga} . Identyfikowane za pomocą HRPITS defekty są ważnym krokiem do lepszego rozumienia zarówno obserwowanej luminescencji jak i zjawisk przewodnictwa w tym materiale. Przedstawione w tej pracy doktorskiej wyniki są bardzo cenne i w dużym mierze nowe.

Rozprawa doktorska jest dobrze strukturyzowana, logicznie budowana i zawiera wiele ciekawych i nowych wyników. Obszerny spis literatury świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu pani mgr. Inż. Eweliny Moźdzynskiej w tej dziedzinie i jest jak najbardziej przydatny dla czytelnika.

Bezpośrednie wyniki zostały opublikowane w dwóch artykułach naukowych w Journal of Material Science (IF 4,7) w latach 2023 i 2022. Do tego dochodzą 6 międzynarodowe publikacje w ostatnich trzech latach związane z azotkiem galu, gdzie jest ko-autorką. Dodatkowo wyniki prezentowano na 14 konferencjach. To już świadczy o wysokiej jakości otrzymanych wyników oraz ich aktualności. Pani Ewelina Moźdzynska była dodatkowo kierownikiem trzech dotacji/projektów Sieci Badawczej Łukasiewicza oraz współuczestniczyła w kilka innych. Uważam to za wyjątkowo dla kogoś, kto pracuje nad swoim doktoratem.

Praca doktorska mgr. Inż. Eweliny Moźdzynskiej spełnia zarówno wszystkie wymagania formalne jak i merytoryczne. Poproszę więc o dopuszczenie do dalszej rozprawy doktorskiej.

Wnioskuje dodatkowo ze względu na wymienione wyjątkowe wyniki, publikacje, prowadzone projekty oraz prezentacje wyników na konferencjach zarówno krajowych jak i międzynarodowych o wyróżnienie tej pracy doktorskiej. Oczywiście o tym decydować będzie finałowa obrona doktorska mgr. Inż. Eweliny Moźdzynskiej.



Wrocław, 15. 09. 2023

prof. dr. hab. Detlef Hommel

Lider Grupy Badawczej EpiMat

Polski Ośrodek Rozwoju Technologii PORT

Sieć Badawcza Łukasiewicz Network