



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 18 grudnia 2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Artura Lachowskiego
pt. „Transmission electron microscopy studies of thermal degradation of InGaN/GaN
quantum wells”**

Rozprawa doktorska mgr. Artura Lachowskiego dotyczy zagadnień związanych z optymalizacją struktur azotkowych diod elektroluminescencyjnych oraz laserów. Mogłoby się wydawać, że po przyznaniu w 2014 Nagrody Nobla za opracowanie niebieskich diod elektroluminescencyjnych, które są podstawą bardzo wydajnych źródeł światła białego, w badaniach azotków trudno jest już szukać przełomowych rezultatów. Okazuje się jednak, że w miarę rozwoju technologii azotków pojawiają się coraz to nowe pomysły, a wraz z nimi problemy do rozwiązania. Jednym z kierunków badawczych, który tradycyjnie jest rozwijany w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN Unipress jest wykorzystanie objętościowego azotku galu jako podłoża do konstrukcji nowej generacji urządzeń optoelektronicznych. Zastosowanie wysokiej jakości materiału podłożowego nie gwarantuje jednak rozwiązania problemów związanych z hodowaniem studni kwantowych z obszarem aktywnym z $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, które są sercem wydajnych struktur emitujących światło w obszarze niebieskim i zielonym. Dodawanie indu do azotku galu powoduje obniżenie przerwy energetycznej, a zatem i energii emisji światła z takiego materiału. Niestety temperatura wzrostu, która jest optymalna dla uzyskania optymalnych parametrów studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest znacznie niższa od temperatury hodowania wysokiej jakości warstw o dziurowym przewodnictwie elektrycznym, domieszkowanych zwykle magnezem. Jest to problem, który dotyczy struktur hodowanych na różnych podłożach.

W ramach swojej rozprawy mgr Artur Lachowski skupił się na zbadaniu jak przebiega proces degradacji termicznej warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ oraz czy możliwe jest ograniczenie tej degradacji poprzez wprowadzenie odpowiednich modyfikacji procesu wzrostu. Postawił hipotezę badawczą, w której związał degradację studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ z procesem dyfuzji defektów punktowych i zapostulował, że sterując procesem dyfuzji oraz koncentracją defektów punktowych można poprawić stabilność temperaturową studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Badania przeprowadzone przez mgr. Artura Lachowskiego dobrze wpisują się w aktualny, światowy nurt badań nad półprzewodnikowymi źródłami światła i oprócz praktycznego zastosowania w elektronice i optoelektronice dostarczają bardzo

interesujących, nowych informacji o procesach fizycznych towarzyszących procesowi wytwarzania półprzewodnikowych struktur warstwowych.

Rozprawa składa się z 8 rozdziałów i razem z bibliografią obejmuje 106 stron. W rozdziale 1. czytelnik znajdzie podstawowe informacje o związkach z grupy azotków, z uwzględnieniem ich struktury krystalicznej oraz możliwości sterowania przerwą energetyczną w układach mieszanych z indem oraz glinem. Przedstawiony został tam problem niskiej wydajności źródeł półprzewodnikowych w zielonym obszarze widma światła, który jest jedną z głównych motywacji do podjęcia badań będących przedmiotem pracy. Rozdział 1. kończy się krótkim wprowadzeniem do działania diod świecących. Wskazano tam na rolę dyslokacji, fluktuacji szerokości oraz składu aktywnych obszarów studni kwantowych. W mojej opinii rozdział ten jest bardzo dobrze skonstruowany w kontekście zagadnień podejmowanych w rozprawie.

Rozdział 2. w zwięzły sposób wprowadza zagadnienia związane ze wzrostem epitaksjalnym struktur azotkowych z wykorzystaniem metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE). Zwrócono w nim uwagę na wybór materiałów podłożowych, w tym GaN, SiC oraz Al_2O_3 , który jest obecnie najczęściej wykorzystywany w rozwiązaniach komercyjnych. Ten rozdział również oceniam bardzo dobrze.

Rozdział 3. przedstawia techniki eksperymentalne zastosowane w badaniach objętych rozprawą. Nie ulega wątpliwości, że dla mgr. Artura Lachowskiego najważniejszą, a może lepiej powiedzieć ulubioną, metodą badawczą jest mikroskopia elektronowa. W bardzo przystępny sposób opisał różne mody pracy mikroskopu elektronowego wykorzystywane w pracy. Zwrócił uwagę na bardzo ważny element jakim jest przygotowanie próbek do badań mikroskopowych oraz ograniczenia metody związane np. ze zbyt dużym natężeniem wiązki elektronowej. Szczególny nacisk położono na wykorzystanie niekoherentnego rozpraszania elektronów pod dużymi kątami, które umożliwia badanie ilościowego składu chemicznego w nanostrukturach. Pokreślono kluczową rolę modelowania intensywności uzyskiwanych sygnałów od np. od koncentracji In, przy uwzględnieniu różnych grubości badanych warstw. W dalszej kolejności opisano podstawy dyfrakcji promieni X. Najbardziej skrótowo opisane zostały metody charakteryzacji optycznej - spektroskopii ramanowskiej oraz mikroskopii fluorescencyjnej. Ta zwięzłość opisu tylko wskazuje, które z wykorzystywanych metod są najbliższe zainteresowaniom mgr Artura Lachowskiego, ale nie wpływa na bardzo dobry odbiór całego Rozdziału 3.

Rozdział 4. jest bardzo ważny z punktu widzenia całej pracy. Przedstawiono w nim najważniejsze informacje na temat procesów degradacji studni InGaN i ich konsekwencji dla efektywności emisji optycznej. Przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat procesów degradacji studni kwantowych. Zwrócono uwagę na to, że badania z wykorzystaniem mikroskopii STEM wykazały, że degradacja układu studni zawsze inicjowana jest od strony podłoża. Do gry w naturalny sposób wprowadzane są dyslokacje oraz kompleksy defektów punktowych zawierające dyslokacje. Zwrócono uwagę, na energie formacji różnych defektów punktowych w zależności od położenia poziomu Fermiego (domieszkowania typu n lub p) oraz szybkości dyfuzji luk azotowych i galowych w układzie GaN/InN. To elementy dla interpretacji wyników doświadczalnych uzyskanych w ramach rozprawy.

W Rozdziale 5. (jedna strona) mgr Artur Lachowski formułuje hipotezę badawczą i proponuje plan jej weryfikacji eksperymentalnej zakładającej obserwację kolejnych stadiów degradacji układu studni kwantowych z wykorzystaniem różnych wariantów mikroskopii elektronowej (TEM, STEM, QSTEM). Zestawienie badań eksperymentalnych z modelem teoretycznym uwzględniającym właściwości defektów punktowych w azotkach ma stanowić podstawę weryfikacji nowego opisu procesu degradacji studni kwantowych. Bardzo ważnym elementem tej strategii jest wyhodowanie struktur z warstwami GaN o różniącym się domieszkowaniu w otoczeniu regionu studni kwantowych oraz w barierach tworzących studnie i zbadanie ich własności z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, dyfrakcji promieni X oraz metod optycznych. Zaproponowana strategia miała w zamyśle umożliwić zaproponowanie metody termicznej stabilizacji (ograniczenia degradacji) studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ przy możliwie niewielkiej modyfikacji procesu wzrostu z wykorzystaniem metody MOVPE. Są to bardzo dobrze zdefiniowane zadania i w mojej opinii Kandydat do stopnia doktora zrealizował je znakomicie.

Rozdział 6 rozpoczyna prezentację oryginalnych wyników. Od początku wskazywano w nich rolę defektów formujących się w pierwszych fazach wzrostu studni kwantowych. W centrum dyskusji znalazły się defekty punktowe zawierające luki galowe (V_{Ga}). Przeprowadzone badania mikroskopowe potwierdziły bezsprzecznie, że ukierunkowana dyfuzja luk prowadzi do tworzenia się pustych obszarów wewnątrz struktur studni kwantowych. Proces ten jest inicjowany zawsze od strony podłoża. Zaproponowano bardzo przekonujący model, w którym w obszarach pustych wypełnianych cząsteczkowym azotem (N_2) tworzą się wytracenia metalicznego In. zaproponowany model jest bardzo dobrze zgodny z dostępnymi danymi eksperymentalnymi dotyczącymi degradacji studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Uważam, że jest to bardzo ładny przykład rozwiązania problemu fizycznego z wykorzystaniem różnych technik doświadczalnych i skonfrontowania z modelem teoretycznym.

Rozdział 7 przedstawia bardzo dobrze zaplanowane eksperymenty technologiczne. W ramach pierwszego z nich wyhodowano 4 struktury o zróżnicowanym poziomie domieszkowania Si oraz Mg w warstwie od strony podłoża (buforu) i warstwie nakrywającej studnie kwantowe $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. W kolejnym etapie struktury wygrzano w temperaturze 950°C i zbadano proces degradacji z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfrakcji promieniowania X oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Uzyskane wyniki pozwoliły na dyskusję roli pola elektrycznego (modyfikowanego przez różny poziom i typ domieszkowania) i w konsekwencji wyeliminowanie go jako znaczącego czynnika prowadzącego do dyfuzji luk prowadzącej do degradacji struktur. Okazało się, że symetryczne domieszkowanie struktur krzem (z obu stron układu studni kwantowych) nie prowadzi do polepszenia stabilności studni, podobnie jak inne kombinacje domieszkowania, z wyjątkiem symetrycznego domieszkowania Mg/Mg.

Przeprowadzono bardzo interesującą dyskusję dotyczącą roli luki azotowej (V_{N}) jako czynnika neutralizującego ujemnie naładowane luki galowe (V_{Ga}^{3-}), który jest kluczowy dla tworzenia pustych przestrzeni w strukturze. Tworzenie się różnych rodzajów luk zależy silnie od położenia poziomu Fermiego, a zatem od domieszkowania (Si, Mg) materiału. To właśnie typ i koncentracja luk różnego rodzaju jest kluczowa z punktu widzenia stabilności termicznej studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Pomimo tego, że warstwa o przewodnictwie dziurowym (silnie

domieszkowana Mg) umieszczona w strukturze od strony podłoża prowadzi do większej stabilności to trudno jest ją wykorzystać w klasycznych diodach LED.

Kolejnym eksperymentem technologicznym było wyhodowanie struktur z barierami GaN domieszkowanymi Si oraz Mg. Struktury zostały wygrzane w różnych temperaturach z zakresu 900-1000 °C i wszechstronnie scharakteryzowane z wykorzystaniem dyfrakcji X, mikroskopii elektronowej oraz fluorescencji. Uzyskane wyniki zostały bardzo szeroko przeanalizowane z wykorzystaniem dostępnych modeli teoretycznych. Ostatecznie stwierdzono, że inicjacja tworzenia się pustych obszarów w strukturach zależy od koncentracji obu typów luk - luk azotowych oraz galowych. Luki azotowe są niezbędne do zainicjowania procesu tworzenia klastrów, a ich dalsza ewolucja zależy od luk galowych. Najważniejszym z punktu widzenia praktycznego rezultatem tej części badań jest obserwacja, że domieszkowanie w barier studni kwantowych z użyciem Si na poziomie 10^{19} cm^{-3} zapewniło pełną stabilność termiczną wszystkich studni w badanych strukturach. Doprowadziło to do zaproponowania strategii poprawy stabilności termicznej studni kwantowych $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ poprzez domieszkowanie barier GaN krzemem. W tym kontekście rodzi się pytanie na ile takie rozwiązanie sprawdza się w realnych urządzeniach? Jaką strategię zaproponowałby Autor dla dalszej poprawy stabilności studni $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$?

Uważam, że przeprowadzona głęboka analiza uzyskanych wyników jasno dowodzi bardzo szerokiej wiedzy i umiejętności Autora w dziedzinie badań struktur półprzewodnikowych. Mgr Artur Lachowski jest współautorem 19 prac opublikowanych w czasopiśmie ze współczynnikiem wpływu. Były one cytowane dotychczas 115 razy (bez autocytowań) co pozwoliło na osiągnięcie indeksu $h=8$. Jest to świetny wynik na tym etapie kariery naukowej. Warto zaznaczyć, że prace te dotyczą badań różnych materiałów, w tym aktualnie popularnych materiałów warstwowych z rodziny MXenes. W publikacjach tych mgr Artur Lachowski odpowiedzialny był bezpośrednio za eksperymenty z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego, co potwierdza jego już ekspercką wiedzę w tej dziedzinie i zdolność do pracy w zespole. Bezpośrednio z rozprawą związanych jest 5 prac, przy czym w dwóch mgr Artur Lachowski z nich jest pierwszym autorem. Suma punktów (zgodna z aktualnym wykazem MEiN) dotycząca tylko publikacji bezpośrednio związanych z rozprawą wynosi 650, przy czym jedna z publikacji ma 200, a dwie po 140 punktów. Są to renomowane czasopisma co świadczy o wysokiej wadze naukowej rezultatów osiągniętych przez mgr. Artura Lachowskiego. Warto też podkreślić, że mgr Artur Lachowski zaprezentował swoje wyniki w formie 3 referatów oraz 4 plakatów na międzynarodowych konferencjach specjalistycznych co jest w mojej ocenie bardzo dobrym rezultatem.

Mgr Lachowski wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia (128 pozycji), która dotyczy zarówno części wprowadzającej (rozdziały 1-4) jak też w części prezentującej oryginalne rezultaty (rozdziały 6-7). Są to w znakomitej większości oryginalne artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopiśmie naukowych, właściwie wybrane do poruszanych zagadnień. Strona językową i edytorską pracy nie budzi ona zastrzeżeń. Rysunki są dobrze przygotowane, czytelne i zostały umieszczone we właściwych miejscach względem tekstu. Drobne niedociągnięcia, jak np. zamienne wykorzystywanie prostych i pochyłych czcionek dotyczących intensywności (Eq. 3.8, str. 28)

czy też nazwy funkcji $A(u)$ oraz $E(u)$ w równaniu 3.9 i tekście na str. 29 nie wpływają na ogólny, bardzo dobry odbiór pracy.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Artura Lachowskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia z nadmiarem wszystkie ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wykazał się on szeroką wiedzą w zakresie dyscypliny naukowej fizyka. W mojej opinii potrafi stosować zaawansowane metody eksperymentalne i umie korzystać z różnorodnych metod analizy danych eksperymentalnych oraz modelowania. Potrafi samodzielnie zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne i zaproponować nowe rozwiązania. Wszystko jasno przemawia za tym, że mgr Artur Lachowski osiągnął już poziom dojrzałego naukowca i jest przygotowany do podjęcia samodzielnej pracy naukowej. Wnioskuje więc o dopuszczenie mgr. Artura Lachowskiego do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto uważam, że przedstawione w rozprawie wyniki dotyczące mechanizmów degradacji studni kwantowych InGaN/GaN są bardzo interesujące i mają duże znaczenie aplikacyjne. Mgr Artur Lachowski opublikował wyniki rozprawy w renomowanych czasopismach. Zgodnie z aktualnym wykazem MEiN liczba punktów za 5 publikacji związanych bezpośrednio z rozprawą wynosi 650, przy czym jedna z publikacji ma 200, a dwie po 140 punktów. Spełnia to więc z nawiązką warunek określony w §1 pkt. 1 Uchwały nr 196/II/2022 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Politechniki Warszawskiej w sprawie wyróżniania rozpraw doktorskich. Biorąc pod uwagę powyższe oraz jakość przeprowadzonych eksperymentów, a także szczegółową analizę uzyskanych rezultatów i zaproponowane rozwiązania praktyczne wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



