

Dr hab. inż. Leszek Bryja, prof. uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wroclawska

Wroclaw, 01.02.2022r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Moszak zatytułowanej:
"Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGa_xN z wysoką
zawartością glinu"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Moszak została złożona w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu a wszystkie heterostruktury omawiane w pracy zostały wytworzone w Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii (PORT) w Sieci Badawczej Łukasiewicz. Jej promotorem jest prof. dr hab. Detlef Hommel, a promotorem pomocniczym dr Edyta Piskorska-Hommel.

Tematyka rozprawy dotyczy bardzo aktualnych zainteresowań środowisk naukowych związanych z badaniami materiałów azotków grupy III, takich jak GaN, AlN, InN i ich stopów. Materiały te posiadają szeroką przerwę energetyczną położoną w niebieskim i nadfioletowym obszarze spektralnym. Opracowanie diody laserowej na bazie tych materiałów uhonorowanej Nagrodą Nobla w roku 2014 dla trzech uczonych japońskich: Hiroshi Amano, Isamu Akasaki i Shuji Nakamura, zapoczątkowało niezwykle intensywne badania azotków zarówno pod względem ich podstawowych własności fizycznych jak i aplikacji, głównie jako wydajnych źródeł promieniowania niebieskiego i nadfioletowego.

Grupy badawcze z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii (PORT) w Sieci Badawczej Łukasiewicz od dawna włączyły się w badania tych związków. Badania nad epitaksją i charakteryzacją struktur półprzewodnikowych Al_xGa_{1-x}N z wysoką zawartością glinu przeprowadzone przez doktorantkę wpisują się znakomicie w kontynuację i rozszerzenie tych badań. Doktorantka używa dwóch zapisów stopów Al_xGa_{1-x}N, gdzie x oznacza zawartość molową Al, a 1-x oznacza wartość molową Ga. Przy opisie rysunków używana jest notacja Al_xGa_{1-x}N z dokładnym podaniem zawartości molowej Al i Ga, natomiast w tytule pracy i w tekście używana jest notacja AlGa_xN. Notacja AlGa_xN może stwarzać wrażenie, że nie jest to stop ale, że jest to materiał o dokładnym składzie stechiometrycznym. Wskazane byłoby zaznaczenie na początku pracy, że w dalszej części pracy będzie używany skrótowy zapis

AlGa_xN, który jednakże oznacza zawsze stop Al_xGa_{1-x}N. Ponieważ w rozprawie doktorskiej używany jest zapis AlGa_xN będę go używał w dalszej części recenzji.

Wyniki przedstawione przez doktorantkę w rozprawie doktorskiej zostały częściowo opublikowane w 4 artykułach, z których 3 mają wysoki współczynnik wpływu (ang. impact factor – IF): Materials Science in Semiconductor Processing (2021), Nanotechnology (2021), Journal of Applied Physics (2019) i Acta Physica Polonica (2019). W trzech pracach doktorantka jest pierwszym autorem a w jednej trzecim. Poza tymi pracami doktorantka jest współautorem w 4 innych artykułach.

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Moszak składa się z sześciu rozdziałów, siódmego rozdziału podsumowania i liczy sto jedenaste stron, łącznie z bibliografią.

Na początku rozprawy doktorantka opisała swój wkład w wyniki prezentowane w rozprawie. Głównym celem pracy doktorantki, przedstawionym w rozprawie doktorskiej, było wytworzenie i optymalizacja heterostruktur GaN/AlGa_xN/AlN z dużą zawartością glinu w warstwie AlGa_xN. Badania doktorantki były prowadzone pod kątem ich dalszego zastosowania w budowie urządzeń elektronicznych nowej generacji, a w szczególności diod laserowych emitujących światło w dalekim ultrafiolecie. W dalszej części rozprawy doktorantka konsekwentnie pisała jakie badania wykonała samodzielnie, jakie we współpracy z innymi naukowcami a jakie zostały wykonane przez innych naukowców a posłużyły doktorantce do analizy własności fizycznych wytworzonych przez nią heterostruktur. Doktorantka oświadczyła, że uczestniczyła w analizie wyników wszystkich badań przedstawionych w pracy. W całej pracy doktorantka prezentując dane, które zostały opublikowane w artykułach, których jest współautorem jak i w artykułach innych autorów poczyniła odpowiednie odsyłacze do literatury.

Doktorantka przedstawiła długą listę symboli i skrótów używanych w pracy. Choć symbole te opisywane są dodatkowo w dalszej części pracy to takie przedstawienie ma duże zalety bo symboli tych jest dużo i łatwo do nich sięgnąć podczas czytania pracy. Niestety niektóre oznaczenia są nieprecyzyjne a nawet błędne. Rozszczepienie polem krystalicznym, Δ_{cr} oznaczony jest błędnie jako pole krystaliczne, a rozszczepienie spin-orbita, Δ_{so} oznaczony jest błędnie jako pasmo odszczepione. Masy efektywne elektronu mierzone wzdłuż i prostopadle do wyróżnionej osi c , $m_{||}^*$ i m_{\perp}^* oznaczone są jako jedna masa efektywna elektronu. A-dolina oznacza punkt w przestrzeni Brillouina a nie minimum pasma przewodnictwa. Minimum pasma przewodnictwa jest położone w tym punkcie. M-L oznacza kierunek w strefie Brillouina a nie minimum występujące w paśmie przewodnictwa. Opisy prostych wzorów chemicznych, takich

jak: KOH, NaOH czy MgO mogłyby być pominięte gdyż jest to wiedza na poziomie elementarnym.

We wstępie, który jest oznaczony jako pierwszy rozdział pracy doktorantka zawarła ogólne informacje na temat badanych materiałów i krótko opisała cel swoich badań.

W rozdziale 2 opisane są krótko azotki grupy III pod kątem badań doktorantki. Doktorantka przedstawiła ich strukturę krystaliczną i pasmową jak również opisała występujące w nich podstawowe defekty strukturalne. Opisała również metodę technologiczną, których użyła do wytwarzania heterostruktur, tj. metodę epitaksji z fazy gazowej przy użyciu związków metaloorganicznych (ang. Metalorganic Vapor Phase Epitaxy – MOVPE). Przedstawiła też i krótko opisała działanie systemu aparaturowego firmy Aixtron (model CCS3x2FT), na którym zostały wytwarzane a następnie badane w innych eksperymentach struktury AlGa_N. Niestety w rozdziale tym jak i w pozostałych rozdziałach przytaczane wzory nie są ponumerowane, co jest ogólnie przyjętą praktyką zarówno w podręcznikach, artykułach naukowych jak i pracach doktorskich, przez co nie można się do tych wzorów odwołać w następujących po nim tekście.

W rozdziale 3 doktorantka opisała krótko sposoby otrzymywania diod na bazie struktur związków mieszanych AlGa_N emitujących w zakresie ultrafioletu ze szczególnym uwzględnieniem diod emitujących w dalekim nadfiolecie. Opisała też problemy z jakimi zmagano się we wcześniejszych pracach przy wytwarzaniu tych diod a w szczególności z otrzymaniem diod o wysokiej wydajności emisji w dalekim nadfiolecie. We wcześniejszych pracach uzyskiwano niską sprawnością zewnętrzną takich diod (ang. External Quantum Efficiency – EQE), np. dla diod emitujących przy długości fali $\lambda \sim 280$ nm EQE osiągała maksymalnie tylko 4-8 %. Nazwanie tego rozdziału „Stan literaturowy” wydaje się niezbyt właściwe. Wydaje się, że lepszym byłoby odniesienie się w tytule do diod AlGa_N emitujących w nadfiolecie.

W rozdziale 4 zostały przedstawione cele pracy. Głównym celem pracy doktorskiej doktorantki, który jest doktoratem wdrożeniowym, była optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur zawierających warstwy trójskładnikowy stopów Al_xGa_{1-x}N z dużą zawartością Al.

W rozdziale 5 doktorantka przedstawiła metody badań podstawowych własności fizycznych heterostruktur AlGa_N/Ga_N, które używała w swojej pracy doktorskiej. Opisała metodę identyfikacji defektów strukturalnych w wyniku selektywnego trawienia mokrego. Pokazała w jaki sposób mierząc odbicie od wzrastanej warstwy w trakcie wzrostu można z analizy tego widma wyznaczyć grubość warstwy. Niestety w opisie warunków dla wystąpienia maksymalnego i minimalnego współczynnika odbicia: $2nd=m\lambda$ i $2nd=(m+1/2)\lambda$ wkraść się

drobny ale istotny błąd. Występująca w nich liczba m jest po prostu liczbą naturalną a nie jak błędnie podano liczbą parzystą. Następnie doktorantka opisała metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (ang. X-Ray Diffraction – XRD) stosowaną w pracy do pomiaru stałych sieciowych i jakości otrzymanych warstw. Opisała też metodę badania morfologii powierzchni otrzymanych struktur metodą mikroskopii sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy – AFM). Wytwarzane w pracy struktury były również badane pod kątem ich składu metodami spektroskopii fotoelektronów (ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy), które również zostały pokrótce opisane. Doktorantka opisała również metody badania struktur w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, w tym w trybie skaningowo-transmisyjnym (ang. Scanning Transmission Electron Mikroskopy – STEM). Przedstawiła również metodę badań jakości wytworzonych przez siebie struktur w pomiarach widm fotoluminescencji. Opis ten jest dość nieprecyzyjny i pojawiają się w nim sformułowania, które używa się czasami w języku potocznym, ale nie powinny być używane w tekstach, np. zamiast użytego w tekście sformułowania: *Elektron z pasma walencyjnego przeskakuje do pasma przewodnictwa* poprawniejsze było by np. sformułowanie: *Pochłaniając kwant energii promieniowania elektromagnetycznego elektron jest wzbudzany z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa*. Rozdział dotyczący opisu metod eksperymentalnych używanych do badań własności fizycznych otrzymanych przez doktorantkę struktur kończy krótki opis badania przewodności cieplnej struktur tzw. metodą 3ω . Rozdział ten mógłby być rozbudowany.

Rozdział 6 jest najważniejszym rozdziałem pracy. Doktorantka przedstawiła w nim wyniki swojej pracy, zawierającymi zarówno otrzymanie różnych struktur AlGa_N/Ga_N jak i zbadanie ich własności fizycznych. Rozdział ten jest podzielony na siedem podrozdziałów, związanych z kolejnymi etapami otrzymywania i badań struktur Ga_N i AlGa_N/Ga_N.

W podrozdziale 6.1 doktorantka przedstawiła wyniki wzrostu warstw Ga_N. Przedstawiła kolejne etapy wzrostu warstw Ga_N metodą MOVPE i zbadala własności wychodowanych przez siebie warstw w pomiarach AFM i XRD. Doktorantka pokazała, że jakość krystaliczna otrzymanych przez nią warstw była bardzo dobra, co stwierdziła na podstawie szerokości połówkowej piku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, którego wartość mieściła się w ogólnie przyjętych granicach dla jego wartości dla próbek, które w literaturze określane są jako dostatecznie dobre do zastosowań.

W podrozdziale 6.2 doktorantka zbadala wpływ podłoża i rodzaju bufora AlN na jakość strukturalną naniesionej na niego warstwy AlGa_N. Wytworzyła bufora wzrastane w dwóch temperaturach: 1250 °C i 1100 °C, które nazywała buforami wzrastanymi w temperaturze wysokiej (HT_AlN) i niskiej (LT_AlN). Przy wzroście bufora w wyższej temperaturze użyto

metody stałego przepływu amoniaku a przy wzroście bufora w niższej temperaturze użyto metody modulowanego przepływu amoniaku. Na tak otrzymane bufory doktorantka nakładała następnie warstwę AlGaN o wysokiej zawartości Al. Na podstawie analizy badań jakości krystalicznych zarówno bufora AlN jak i warstwy AlGaN doktorantka stwierdziła, że jakkolwiek bufor wychodowany w wyższej temperaturze miał lepszą jakość krystaliczną to z kolei warstwy AlGaN miały lepszą jakość krystaliczną przy osadzaniu ich na buforze niskotemperaturowym AlN i dlatego też zastosowała niskotemperaturową metodę wzrostu buforów AlN do dalszych badań, która jest dodatkowo korzystniejsza ze względu na wymagania techniczne używanego przez nią reaktora.

W podrozdziale 6.3 doktorantka zajęła się problemem wpływu warunków panujących w reaktorze MOCVD na jakość wzrastanych warstw AlGaN. Wszystkie warstwy AlGaN były wzrastane na niskotemperaturowym buforze AlN. Warstwy AlGaN były wytwarzane przy zmianie ciśnienia panującego w reaktorze jak i szybkości przepływu amoniaku. Na podstawie charakterystyk otrzymanych warstw takich jak zawartość Al, chropowatość warstw i szerokości pików dyfrakcji rentgenowskiej doktorantka wyznaczyła optymalne warunki wzrostu warstw AlGaN.

W podrozdziale 6.4 doktorantka zajęła się problemem defektów w wytworzonych przez siebie struktur. Oszacowała liczbę defektów w warstwach epitaksjalnych i strukturach periodycznych AlGaN/GaN metodami mokrego trawienia i metodą XRD. Pokazała, że liczba defektów wyznaczona metodami XRD daje podobne wyniki do tych wyznaczonych metodą mokrego trawienia ale tylko z użyciem mieszaniny eutektycznej KOH-NaOH podczas gdy użycie kwasu fosforowego w tej metodzie daje mocno zaniżoną liczbę defektów. Wyciągnęła stąd wniosek, że liczba defektów w badanych strukturach może być z powodzeniem wyznaczona w taniej metodzie trawienia mokrego, ale przy doborze odpowiedniego czynnika trawiącego.

W podrozdziale 6.5 została zbadana rola naprężeń i desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia wytworzonej struktury. Zbadanie tego procesu jest bardzo ważne gdyż jakość wierzchniej warstwy GaN ma bardzo duży wpływ na jakość całej struktury i wydajność diod laserowych. Przy nieodpowiednim dobraniu parametrów wzrostu podczas studzenia struktury warstwa GaN może całkowicie odparować czyniąc strukturę bezwartościową. Doktorantka zbadała ten problem dla trzech serii próbek GaN/AlGaN z zawartością Al około 20 %, 40 % i 60 %. Struktury były specjalnie przygotowane aby zmniejszyć naprężenia w strukturze wynikające z niedopasowanie sieciowego GaN i $Al_xGa_{1-x}N$, które rośnie z zawartością Al. Doktorantka zbadała, wytworzone przez siebie warstwy, w pomiarach

mikroskopii sił atomowych, dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii fotoelektronów. Na podstawie analizy tych pomiarów stwierdziła, że jakość wierzchniej warstwy maleje z zawartością Al i zauważyła też, że optymalizacja wzrostu warstwy GaN na $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ powinna być przeprowadzona niezależnie dla każdego typu struktury ze szczególnym zwróceniem uwagi na zawartość Al.

W podrozdziale 6.6 zostało zmierzone metodą 3ω przewodnictwo cieplne podłużne i poprzeczne struktur supersieci AlGaIn/GaN. Zaobserwowano, że ze wzrostem grubości supersieci rośnie wartość przewodnictwa w obu kierunkach natomiast ze wzrostem temperatury przewodnictwo podłużne maleje a poprzeczne rośnie. Doktorantka zaznacza, że wyniki te zostały przytoczone z pracy, której jest współautorem, choć nie pierwszym.

W ostatnim podrozdziale 6.7 przedstawiono wpływ właściwości warstw pośrednich AlGaIn na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych AlGaIn/GaN, a dokładnie struktur typu wielu studni kwantowych (ang. Many Quantum Wells – MQW) z warstwami pośrednimi $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$. Doktorantka przeanalizowała wpływ przerwy w osadzaniu struktur typu template na właściwości optyczne studni kwantowych AlGaIn/GaN. Stwierdziła, że korzystne okazało się osadzanie struktury typu template złożonych z bufora AlN i warstwy pośredniej $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$, które następnie były schładzane. Taka procedura technologiczna znacznie poprawiała jakość krystaliczną, skład i relaksację warstw pośrednich AlGaIn oraz emisję światła ze studni kwantowej. Obserwacja ta jest niezwykle istotna z punktu widzenia technologii wytwarzania wydajnych diod LED emitujących promieniowanie elektromagnetyczne w obszarze dalekiego nadfioletu.

W ostatnim rozdziale 10 doktorantka krótko podsumowała wyniki swoich badań zawartych w rozprawie doktorskiej.

W podsumowaniu, oceniam że wyniki uzyskane przez doktorantkę są bardzo wartościowe. Główny cel pracy doktorskiej jakim było wytworzenie i optymalizacja heterostruktur GaN/AlGaIn/AlN z dużą zawartością glinu w warstwie AlGaIn został osiągnięty co jest niezwykle istotne, w szczególności, w przypadku doktoratu wdrożeniowego, jaki wykonywała pani mgr inż. Karolina Moszak. Wyniki są oryginalne. Część z nich jest raportowana po raz pierwszy a część jest powtórzeniem i rozszerzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów, co nie umniejsza osiągnięć doktorantki, gdyż materiały heterostruktur azotkowych grupy III, które były przedmiotem badań doktorantki są bardzo intensywnie badane na całym świecie. Potwierdzenie, jak i dostarczenie nowych danych na temat tych materiałów jest bardzo przydatne dla dalszych badań podstawowych, jak również, co wydaje się najważniejsze z punktu widzenia celu pracy doktorantki, przy wykorzystaniu tych materiałów w konstrukcji

przyrządów optoelektronicznych nowej generacji w tym, efektywnych diod laserowych emitujących w dalekim nadfiolecie.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Moszak zatytułowana: "Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaIn z wysoką zawartością glinu", spełnia wszystkie wymogi określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym w Nauce (tj. DZ.U.2020 poz. 85 z późniejszymi zmianami) i dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Moszak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

