



Dr hab. Agata Kamińska, prof. uczelni

Warszawa, 6. II. 2022 r.

Instytut Nauk Fizycznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

e-mail: agata.kaminska@ifpan.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Karoliny Moszak

p.t. „*Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką zawartością glinu*”

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Moszak powstała w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu pod opieką promotora prof. dr. hab. Detlefa Hommela oraz promotora pomocniczego dr. Edyty Piskorskiej-Hommel. Praca została wykonana w ramach programu MEiN Doktorat wdrożeniowy, edycja I (7/DW/2017/1/1), była realizowana w Sieci Badawczej – PORT.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa dotyczy badań procesów wzrostu oraz własności strukturalnych, optycznych i przewodności cieplnej struktur epitaksjalnych zbudowanych z azotków galu, glinu (GaN, AlN) oraz ich stopów (AlGaN) z wysoką zawartością glinu, pod kątem zastosowań w strukturach diod elektroluminescencyjnych (LED) o emisji w nadfioletowym zakresie widmowym.

Głównym celem Doktorantki była optymalizacja doboru podłoży oraz parametrów wzrostu heterostruktur GaN/AlGaN/AlN z wykorzystaniem techniki epitaksji z fazy gazowej przy użyciu związków metaloorganicznych (MOVPE). Proces wzrostu struktur wytwarzanych w różnych warunkach panujących wewnątrz reaktora monitorowano *in situ* za pomocą pomiarów reflektancji. Wytworzone struktury poddano kompleksowej charakteryzacji z wykorzystaniem nowoczesnych zaawansowanych technik badawczych, takich jak wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (XRD), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), mikroskopia sił atomowych (AFM), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS). Gęstość defektów strukturalnych określono metodą selektywnego trawienia mokrego, a przewodnictwo cieplne podłużne i poprzeczne zmierzono tzw. metodą 3ω . Jakość optyczną próbek zbadano za pomocą pomiarów fotoluminescencji.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy technologii wytwarzania urządzeń opartych na azotkach grupy III, a w szczególności diod elektroluminescencyjnych



emitujących promieniowanie w zakresie ultrafioletu (UV-LED). Otrzymywanie takich diod, zwłaszcza w zakresie ultrafioletu-C (UVC, długość fali emisji poniżej 280 nm) jest bardzo potrzebne szczególnie obecnie, w czasie pandemii COVID-19, ponieważ promieniowanie takie skutecznie niszczy wirusy bez użycia toksycznych lamp rtęciowych lub drażniących środków chemicznych. Jednak pomimo tego, że diody elektroluminescencyjne zbudowane z półprzewodników azotkowych (Al,Ga,In)N osiągają bardzo wysoką wydajność emisji w niebieskim zakresie widmowym, wydajność ta znacznie spada dla fali emisji poniżej 350 nm. Pomimo nieustannych wysiłków, sprawność całkowita LED-UVC nadal wynosi zaledwie kilka procent, dlatego prace dotyczące poprawienia tej sprawności są obecnie bardzo ważnym tematem w badaniach półprzewodników azotkowych.

Rozprawa Pani mgr inż. Karoliny Moszak znakomicie wpisuje się w nurt tej tematyki. Pomysł badawczy obejmujący wytworzenie dużej serii struktur techniką MOVPE, a następnie poddanie ich kompleksowej charakteryzacji w celu wyznaczenia optymalnych parametrów wzrostu uważam za bardzo ciekawy i cenny. Technika ta jest powszechnie stosowana do otrzymywania komercyjnych struktur LED, a zatem dogłębne zrozumienie czynników wpływających na ich jakość i własności emisyjne jest bardzo ważne.

Analiza i ocena zawartości rozprawy

Treść rozprawy jest zgodna z podanym wyżej tytułem. Rozprawa liczy 111 stron. Na część wstępną składa się streszczenie w języku polskim i angielskim, zwięzły opis wkładu Autorki w prezentowane wyniki badań, lista publikacji z Jej współautorstwem (9 pozycji, w tym 4 związane z przedstawioną rozprawą doktorską zaznaczone pogrubioną czcionką), a następnie spis treści oraz wykaz symboli i skrótów stosowanych w rozprawie. Tekst rozprawy podzielony jest na 7 rozdziałów zakończonych wykazem danych bibliograficznych (93 pozycje). Rozdziały 1-3 obejmujące 45 stron stanowią szeroko pojęte wprowadzenie do podjętej problematyki badawczej. W rozdziale czwartym Autorka precyzuje cel pracy. Rozdział piąty (str. 47-60) zawiera opisy stosowanych metod badawczych. Kolejny rozdział (str. 61-98) podzielony na 7 podrozdziałów poświęcony jest omówieniu i analizie uzyskanych wyników. Jest to najważniejsza część pracy, gdyż zawiera wyniki własne Doktorantki i ich omówienie. Ostatni rozdział stanowi podsumowanie pracy. Kończy się on spisem 40 próbek osadzonych w MOVPE, które prawdopodobnie stanowią zestaw próbek badanych w pracy doktorskiej, jakkolwiek nie jest to jasno napisane, nie znalazłam również w tekście odnośnika do tej listy. Zabrakło mi też informacji o pozapublikacyjnym dorobku naukowym Doktorantki, tj. o udziale w konferencjach naukowych oraz prezentowanych wystąpieniach ustnych lub plakatach konferencyjnych.

W pierwszym rozdziale mgr inż. Karolina Moszak zawarła krótki rys historyczny rozwoju technologii i wykorzystania materiałów półprzewodnikowych, w tym azotków grupy III, które mają obecnie wiele komercyjnych zastosowań w optoelektronice i elektronice. Następnie przedstawiła najważniejsze problemy, które spowalniają rozszerzenie tych zastosowań na ultrafioletowy zakres widmowy. Jako jeden z kierunków rozwoju, które mogą mieć wpływ na zwiększenie wydajności i mocy UV-LED wskazała m.in. redukcję defektów strukturalnych w warstwach i strukturach o

wysokiej zawartości glinu, co wskazała jako główny cel swojej pracy.

Rozdział drugi poświęcony jest przedstawieniu podstawowych własności azotków grupy III. Autorka omawia strukturę krystaliczną tych materiałów, a następnie strukturę pasmową oraz zależność przerwy energetycznej stopu AlGaIn od zawartości glinu. Krótko sygnalizuje również problem domieszkowania na typ p w tych stopach. Następnie dyskutuje źródła i wpływ naprężeń na własności heterostruktur kwantowych. Oddzielny podrozdział poświęca roli defektów w półprzewodnikach azotkowych, co jest jak najbardziej uzasadnione tematem rozprawy. Dziwi mnie natomiast umieszczenie w tym rozdziale opisu metody MOVPE. W mojej opinii opis ten powinien stanowić trzon rozdziału piątego pt. „Metodyka”, gdyż to właśnie technika MOVPE stanowi główne narzędzie pracy Doktorantki, za pomocą którego otrzymała wszystkie struktury poddane charakteryzacji z użyciem wielu metod badawczych, w których Doktorantka głównie asystowała lub uczestniczyła na etapie analizy danych pomiarowych.

Rozdział trzeci zawiera podsumowanie stanu literaturowego ze szczególnym uwzględnieniem problemu spadku wydajności emisji diod azotkowych o emisji w zakresie UV oraz stosowanych rozmaitych sposobach redukcji gęstości dyslokacji, co znajduje się w głównym nurcie zainteresowań Doktorantki.

W rozdziale czwartym Autorka podała uzasadnienie wyboru tematyki i cel naukowy pracy, a także zwięźle opisała postawione sobie zadania.

Wspomniany już rozdział piąty zawiera opisy metod badawczych, które zastosowano do charakteryzacji struktur osadzonych przez Doktorantkę, będących przedmiotem rozprawy. Rozdział ten jest bardzo interesujący, jakkolwiek spisany nieco chaotycznie i niezbyt starannie. Oprócz tego, że według mnie powinien on rozpoczynać się opisem techniki MOVPE, zaraz po nim albo nawet w tym samym podrozdziale powinien znaleźć się opis pomiaru współczynnika odbicia, który wykonuje się w trakcie procesu epitaksji w celu kontroli procesu wzrostu. Dopiero potem powinny znaleźć się opisy kolejnych metod wykorzystanych w celu charakteryzacji własności uzyskanych struktur, do których Doktorantka odwołuje się w dalszej części rozprawy.

Ponadto w podrozdziale dotyczącym identyfikacji defektów strukturalnych w wyniku selektywnego trawienia mokrego Autorka najpierw przedstawia wady i zalety tej metody, a dopiero potem jej zasadę. Podobnie w podrozdziale dotyczącym mikroskopii sił atomowych zdanie „Badania morfologii powierzchni zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopii sił atomowych”, które znajduje się pod koniec podrozdziału, w mojej opinii powinno znaleźć się na jego początku. Z kolei podrozdział dotyczący wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HRXRD) zawiera w odstępnie jednego zdania prawie dokładnie powtórzoną informację o tym, jakie informacje uzyskuje się z analizy pomiarów HRXRD (str.51), a w podrozdziale poświęconym rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) w sąsiednich akapitach niepotrzebnie powtarza się stwierdzenie, że jest to metoda czuła powierzchniowo (str.55). Nie mogę też nie wspomnieć o pozornie drobnym, ale jednak istotnym błędzie w rozwinięciu powszechnie używanego oznaczenia szerokości połówkowej FWHM, zaczerpniętego z angielskiej nazwy „Full Width at Half Maximum”, a nie „Full Width and Half Maximum”, jak to napisano na str. 52.

Rozdział piąty zakończony jest podrozdziałem poświęconym metodzie 3ω do badań przewodności cieplnej. W mojej opinii powinien on kończyć się podrozdziałem poświęconym fotoluminescencji jako metodzie ostatecznej weryfikacji uzyskania pożądanych własności optycznych badanych struktur, stanowiącym tu przedostatni podrozdział.

W rozdziale szóstym Autorka prezentuje wyniki badań, których podjęcie uzasadniła w pierwszej części rozprawy. Kolejne etapy realizacji pracy doktorskiej obejmują następujące zagadnienia:

- osadzenie warstw GaN na podłożu szafirowym i wyznaczenie ich chropowatości, gęstości dyslokacji oraz jakości krystalicznej – podrozdział 6.1;
- określenie wpływu podłoża i rodzaju bufora AlN na tempo wzrostu i jakość strukturalną warstw AlGaIn – podrozdział 6.2;
- określenie wpływu ciśnienia i przepływu amoniaku podczas osadzania warstw AlGaIn na ich jakość strukturalną – podrozdział 6.3;
- porównanie metod wyznaczania gęstości defektów za pomocą metody mokrego trawienia z użyciem kwasu fosforowego lub mieszaniny eutektycznej (KOH–NaOH) oraz techniki XRD – podrozdział 6.4;
- analiza roli naprężeń oraz desorpcji galu z warstwy wierzchniej struktur podczas chłodzenia procesu MOVPE – podrozdział 6.5;
- badanie przewodnictwa cieplnego struktur złożonych z supersieci AlGaIn/GaN – podrozdział 6.6;
- analiza wpływu własności warstw pośrednich AlGaIn na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych GaN/AlGaIn – podrozdział 6.7.

W części 6.1 Doktorantka przeprowadziła szczegółową analizę warstw GaN osadzonych na podłożu szafirowym, wykazując ich dobrą jakość krystalograficzną. Pomimo niewątpliwie wartościowych wyników, w rozprawie dotyczącej struktur z wysoką zawartością glinu, a zatem osadzanych głównie na buforze AlN brakuje mi tu analogicznej analizy takich warstw.

Część 6.2 przedstawia analizę warstw AlGaIn osadzonych na dwóch różnych warstwach buforowych AlN: tzw. buforze niskotemperaturowym (LT_AlN) osadzonym metodą modulowanego przepływu amoniaku oraz buforze wysokotemperaturowym (HT_AlN) osadzonym metodą stałego przepływu amoniaku. Jest to dobrze zaprojektowany i przeprowadzony cykl badań, z którego jednak moim zdaniem Doktorantka wyciągnęła niewłaściwy wniosek o wyższej jakości krystalicznej warstw AlGaIn osadzonych na niskotemperaturowym buforze AlN, zresztą niezgodny z wnioskiem zawartym w publikacji D6 dotyczącej prezentowanych wyników.

Na niższą jakość warstwy osadzonej na LT_AlN wskazują:

- a) krzywe dyfrakcyjne prezentowane na rys. 6.5, na którym FWHM warstwy AlGaIn osadzonej na LT_AlN jest ewidentnie mniejsza niż FWHM warstwy AlGaIn osadzonej na HT_AlN, co z kolei kłóci się z danymi podanymi w ostatniej kolumnie tabeli 6.1;

- b) wartość chropowatości (RMS), która dla warstwy AlGaN osadzonej na LT_AIN jest 2,5 razy większa niż dla warstwy AlGaN osadzonej na HT_AIN;
- c) gęstość defektów, która dla warstwy AlGaN osadzonej na LT_AIN jest kilkakrotnie większa niż dla warstwy AlGaN osadzonej na HT_AIN;
- d) porównanie widm fotoluminescencji prezentowanych na rys.6.8, które dla warstwy AlGaN osadzonej na LT_AIN ma mniejszą intensywność i większą szerokość połówkową niż dla warstwy AlGaN osadzonej na HT_AIN.

W części 6.3 Doktorantka skupiła się na dwóch ważnych parametrach wzrostu, jakimi są ciśnienie i przepływu amoniaku podczas osadzania warstw AlGaN metodą MOVPE. Jest to bardzo dobrze zaplanowany eksperyment polegający na systematycznej zmianie jednego parametru i badaniu jego wpływu na własności osadzanych warstw AlGaN. Nie rozumiem jednak, dlaczego dane podane w tabelach 6.2 i 6.3 oraz błędy danych pomiarowych nie są zgodne z punktami zaznaczonymi na odpowiadających im wykresach prezentowanych na rysunkach 6.10 i 6.11. Ponadto nie zgadzam się z wnioskiem Doktorantki, która stwierdza, że „Wzrost przepływu amoniaku obniża wbudowywanie się glinu w warstwę”. Dopasowanie krzywej prezentowanej na rys. 6.11 do punktów pomiarowych, gdzie 4 z 6 punktów mają identyczne wartości (zgodnie z danymi z tabeli 6.3), a pozostałe dwa zmieniają się niemonotonicznie, według mnie nie ma większego sensu. Analizując tabelę 6.3 można raczej wyciągnąć wniosek, że zarówno tempo wzrostu, jak i zawartość glinu w osadzanych warstwach nie zależy od ciśnienia amoniaku lecz najwyraźniej od innych czynników. Może warto było przeanalizować np. różnice temperatury, która jest również bardzo ważnym parametrem w metodzie MOVPE, a które odnotowano w tabeli umieszczonej na końcu rozprawy?

Ważnym wnioskiem z badań prezentowanych w części 6.4 jest wykazanie, że odpowiedni dobór czynnika trawiącego ma znaczący wpływ na wiarygodność uzyskanych wyników, a w badaniach azotkowych warstw epitaksjalnych i struktur kwantowych należy używać mieszaniny eutektycznej wodorotlenku potasu oraz wodorotlenku sodu, która trawi warstwy w wyższej temperaturze niż kwas fosforowy i daje wyniki zbieżne z wynikami uzyskanymi z XRD.

Kolejny ciekawy eksperyment zaprezentowano w części 6.5, jednak w mojej opinii analizując proces desorpcji galu z warstwy wierzchniej struktur podczas chłodzenia procesu MOVPE należało również uwzględnić różnice temperatur w poszczególnych procesach. Jak wynika z tabeli umieszczonej na końcu rozprawy, w procesie osadzania warstw na buforze GaN temperatura była niższa, niż przy osadzaniu na buforze AlN, co mogło mieć porównywalny, albo nawet większy wpływ na desorpcję galu niż rozkład naprężeń w badanych strukturach.

W części 6.6 potwierdzono zależność przewodności cieplnej od grubości supersieci AlGaN/GaN. Są to wyniki uzyskane na strukturach bardzo dobrej jakości wytworzonych przez Doktorantkę, ale nie przez nią przeprowadzone i zanalizowane, dlatego mimo że stanowią wartościowy przyczynek do lepszego zrozumienia procesów dyssypacji ciepła w strukturach azotkowych, mam wątpliwości, czy powinny wejść w skład niniejszej rozprawy.

Za szczególnie ciekawy i najbardziej bezpośrednio związany z głównym celem pracy



uważam natomiast podrozdział 6.7, w którym Doktorantka analizuje wpływ własności warstw buforowych AlGa_N o różnej grubości i osadzanych na 2 różne sposoby na parametry optyczne serii wielostudni kwantowych GaN/AlGa_N osadzonych z zachowaniem jednakowych warunków wzrostu. W rezultacie uzyskano struktury wielostudni o zbliżonych zawartościach glinu, różnym stopniu relaksacji i nieco różnej geometrii. Grubość studni GaN wyznaczono metodą XRD oraz TEM uzyskując nieco inne wyniki. Ponieważ w analizie XRD jest więcej parametrów dopasowania, pomiar TEM uważam za bardziej wiarygodny, co zresztą potwierdzają wyniki fotoluminescencji wykazując niższe energie emisji ze studni GaN o większej grubości. Przy okazji warto zauważyć, że różnice grubości studni rzędu 0,1 nm podane w tabeli 6.7 są mniejsze od grubości monowarstwy GaN równej 0,25 nm.

Przeprowadzone badania wykazały dużo lepsze własności optyczne (energię i efektywność emisji) układu studni kwantowych uzyskanych na warstwie buforowej AlGa_N osadzonej w dwóch etapach, co pozwoliło na poprawę jej jakości i co jest wnioskiem bardzo ważnym i wartościowym dla usprawnienia technologii heterostruktur na potrzeby konstrukcji diod emitujących w zakresie ultrafioletu.

Rozprawę kończy krótkie podsumowanie, w którym mgr inż. Karolina Moszak wyszczególniła osiągnięte cele pracy.

Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa jest logiczna i przemyślana. Praca została wykonana bardzo rzetelnie, jest kompletna i zawiera nowe, interesujące i kompleksowe badania eksperymentalne. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w pięciu publikacjach. W czterech z nich mgr inż. Karolina Moszak jest pierwszą autorką. Na jej całkowity dorobek składa się w sumie 9 publikacji. Wszystkie te publikacje znajdują się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 22. I. br. liczba cytowań tych publikacji była równa 26 (24 bez samocytowań), co dobrze świadczy o wartości dorobku Doktorantki.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Niestety mam sporo zastrzeżeń do edytorskiej strony rozprawy, choć nie wpływających na jej wartość merytoryczną, jednak utrudniających jej czytanie i nadążanie za prezentowanymi wynikami. Niektóre z nich zostały wymienione w analizie zawartości rozprawy. Ponadto rozprawa zawiera sporo literówek, błędów gramatycznych lub niezgrabnych sformułowań, jak np.:

- str.20: zamiast „Struktury oparte na GaN są wykorzystywane w urządzeniach elektronicznych o dużej mocy i wysokich częstotliwościach, m.in. odbiorniki satelitarne,...” powinno być „...w odbiornikach satelitarnych,”
- str. 21: zamiast „Głównym problemem, który obecnie spowalnia rozwój UV-LED, to wysoka cena” powinno być „...jest wysoka cena”
- str.27: zamiast „Gpa” powinno być „GPa”



- str. 42, niegramatyczne zdanie: „W wysokiej temperaturze, powyżej 950°C zachodzi proces tzw. trawienia GaN w warunkach, w obecności wodoru w reaktorze”,
- str. 47 niezgrabne sformułowanie: ” Charakteryzację częściowo wykonano samemu...”,
- str.54: „W wyniku tego wykryta liczby fotoelektronów...”,
- str.57: „Do rejestracji obrazów w jasnym polu stosowany jest kontrast dyfrakcyjny, z kolei do w polu ciemnym...”
- str.60: „Wyniki i analiza z powyżej eksperymentów...”, itp.

Te drobne uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej całej rozprawy, którą oceniam wysoko. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr inż. Karoliny Moszak** p.t. *„Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką zawartością glinu”* prezentuje dobry poziom naukowy i jest oryginalnym oraz cennym osiągnięciem naukowym Doktorantki.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **mgr inż. Karoliny Moszak** p.t. *„Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką zawartością glinu”* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tj. Dz.U.2020, poz. 85 z późn. zm.) i mgr inż. Karolina Moszak powinna zostać dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agata Kamińska