

Warszawa, 17 grudnia 2021

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej

Mgr. Karoliny Moszak

zatytułowanej:

„Epitaksja i charakteryzacja struktur półprzewodnikowych AlGaN z wysoką zawartością glinu”

Praca doktorska Pani Karoliny Moszak wykonana została formalnie w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w ramach programu MEiN. Praca wykonana została w ramach pierwszej edycji doktoratów wdrożeniowych. Tym samym część eksperymentalna/technologiczna pracy wykonana została w Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii (PORT) w Sieci Badawczej Łukasiewicz we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest Prof. dr hab. Detlef Hommel, a promotorem pomocniczym dr Edyta Piskorska-Hommel. Przed opisem i formalną oceną tej pracy chcę zaznaczyć, że jest to bardzo wartościowa praca.

Wstęp

Tematyka związków azotkowych (GaN, AlGaN, InGaN, BN,...) przeżywała w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat wzloty i upadki. Bardzo długo dominowało przekonanie, że związki te, choć o ciekawych właściwościach, nie znajdują szerszych zastosowań zarówno w optoelektronice jak i elektronice. Wszystko się zmieniło po opanowaniu (prace japońskie) metody domieszkowania GaN na typ p. Nastąpiła eksplozja zainteresowania tymi materiałami i przewrót w optoelektronice, w szczególności po wprowadzeniu LED-ów (light emitting diode), LD (laser diode) i tzw. białych diod elektroluminescencyjnych (w-LED). Diody w-LED są obecnie masowo stosowane, zastępując klasyczne źródła światła (żarówki, lampy

fluorescencyjne). Taka zamiana powoduje olbrzymie oszczędności zarówno energii jak i pieniędzy, liczone w setkach miliardów euro w skali świata. Również ważne stało się wprowadzenie diod laserowych od koloru zielonego po ultrafiolet. Powstała także cała generacja nowych przyrządów optoelektronicznych, jak na przykład odtwarzacze Blu-ray. Podkreśleniem wagi tych prac było przyznanie prestiżowej nagrody Nobla (H. Amano, I. Akasaki oraz S. Nakamura, Nagroda Nobla 2014 r.). Przyznanie tej nagrody za prace czysto wdrożeniowe jest czymś bardzo rzadkim, co podkreśla przełomowy charakter prac wymienionych autorów.

W ostatnich latach obserwowany jest analogiczny boom w pracach dotyczących struktur tranzystorowych na bazie GaN/AlGaN - prace dotyczące tranzystorów wysokiej mocy. Tego typu tranzystory już obecnie skutecznie konkurują z analogicznymi wykorzystującymi SiC, czy też GaAs/AlGaAs. Opanowanie produkcji azotkowych tranzystorów wysokiej mocy w Polsce jest niezwykle ważne. Umożliwi to liczne zastosowania w energetyce, ale także zastosowania militarne w nowej generacji radarów. Na przeszkodzie stoją trudne wyzwania, głównie technologiczne.

Prace w tematyce technologii i zastosowań związków azotkowych prowadzone są w Polsce w kilku grupach badawczych, zarówno we Wrocławiu jak i w Warszawie. Laboratorium Materiałów Półprzewodnikowych PORT, w którym realizowany był doktorat jest niewątpliwie jednym z wiodących laboratoriów w tematyce związków azotkowych, a profesor Detlef Hommel jest światowej klasy ekspertem w tej dziedzinie. Wybór tego laboratorium do realizacji wdrożeniowego doktoratu był więc gwarantem zrealizowania bardzo wartościowego doktoratu.

Tematyka rozprawy

Tematyką pracy doktorskiej było opanowanie epitaksji (metodą MOVPE) zarówno warstw (GaN, AlGaN) jak i złożonych heterostruktur GaN/AlGaN/AlN zawierających AlGaN o wysokiej zawartości glinu. Tego typu struktury znajdują liczne zastosowania zarówno w optoelektronice (diody LED i LD) jak i w elektronice (tranzystory). Opanowanie ich technologii jest więc bardzo ważne. W konsekwencji głównym celem rozprawy była optymalizacja technologii wytwarzania wspomnianych materiałów azotkowych jak i ich heterostruktur.

Wielką tajemnicą struktur azotkowych było wyjaśnienie dlaczego możliwa jest wydajna generacja światła w strukturach z wysoką (bardzo wysoką) zawartością defektów – głównie dyslokacji. Temu zagadnieniu poświęcone były bardzo liczne prace badawcze. Wysoką wydajność świecenia wyjaśniono bardzo krótkimi drogami dyfuzji nośników w strukturach ze studniami kwantowymi InGaN, z silnymi fluktuacjami indu, a więc zjawiskami lokalizacyjnymi. Problem ten niestety powraca w przypadku struktur wytwarzanych dla diod emitujących w nadfiolecie jak i w struktur tranzystorowych. Dla emisji w nadfiolecie wytwarza się studnie kwantowe bez indu. Spodziewane są więc znacznie mniejsze fluktuacje potencjału w studniach kwantowych. Procesy lokalizacyjne będą więc mniej istotne, a tym samym rośnie rola defektów. Należy zoptymalizować tak technologię aby ograniczyć tworzenie się dyslokacji. **To wyzwanie technologiczne motywowało bieżącą pracę. Celem jej było opracowanie technologii heterostruktur GaN/AlGaN/AlN, które mogą zostać wykorzystane w diodach UVC-LED.**

Cele rozprawy

Jak już napisałem powyżej celem rozprawy było opanowanie wytwarzania heterostruktur azotkowych typu GaN/AlGaN/AlN o wysokich zawartościach glinu w AlGaN. Aby to zrealizować badano wpływ podłoży do epitaksji, wpływ bufora AlN, wpływ parametrów technologicznych,

Do charakteryzacji warstw użyto całą paletę technik pomiarowych. Powstała typowa praca zespołowa. Zastosowanie wiele technik charakteryzacji jest silną stroną bieżącej rozprawy, choć w sposób oczywisty doktorantka musiała korzystać z pomocy wielu ekspertów. Dlatego też ważne jest dodanie na początku rozprawy krótkiego opisu wkładu doktorantki w prowadzone badania. Zgodnie z załączonym tekstem doktorantka wykonała wszystkie badane w rozprawie heterostruktury i opracowała odpowiednie czynniki trawiące, prowadziła analizę wyników pomiarów XRD, a przy większości pomiarów asystowała. Ten wkład uważam za w pełni uzasadniony do spisania pracy doktorskiej. **Wyróżniający jest dorobek publikacyjny doktorantki. Jest ona autorką/współautorką ośmiu publikacji. W czterech z nich jest pierwszą autorką.**

Konstrukcja rozprawy, krótki opis treści

Rozprawa zawiera sześć głównych rozdziałów i zakończona jest podsumowaniem pracy i spisem literatury. Poniżej krótko analizuję poszczególne rozdziały. Chcę zaznaczyć, że praca jest poprawnie napisana i czyta się ją bardzo dobrze.

Rozdział pierwszy zawiera wstęp do tematyki doktoratu i krótki opis postępów w elektronice, optoelektronice i technologii. Jedyny lapsus to napisanie, że „przez ostatnie 30 lat”, a następnie cytowanie pierwszych prac o tranzystorze (nagroda Nobla z roku 1956) i laserach. Oczywiście jest to wyłącznie mała niezręczność.

Z punktu widzenia światowej pandemii istotne jest podkreślenie wagi prac nad źródłami światła UVC stosowanymi do dezynfekcji. Pojawienie się półprzewodnikowych laserów/diod UVC będzie w tej dziedzinie istotnym przełomem, w szczególności gdy nowe dyrektywy Unii Europejskiej (rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2017/852 z dnia 17 maja 2017 r.) ograniczają/zakazują stosowanie rtęci, w tym rtęciowych lamp UV.

Badane w ramach doktoratu warstwy AlGaIn o wysokim składzie glinu są kluczowe do skonstruowania diod elektroluminescencyjnych w zakresie nadfioletu, poczynając od UVA po UVC. Te ostatnie będą stosowane do dezynfekcji/neutralizacji powierzchni. Niestety dotychczasowe prace badawcze (dotyczy to całego świata) nie doprowadziły do wytworzenia diod o zadawalających osiągnięciach. Sprawa więc jest bardzo pilna. Ten fakt podkreśla wagę badań prowadzonych w tym doktoracie.

Jest wiele problemów do rozwiązania aby wytworzyć wydajne diody i lasery UVC – ograniczenie zdefektowania warstw, poprawa skuteczności domieszkowania, etc...Część z nich jest przedmiotem tego doktoratu.

Rozdział drugi zawiera opis azotków grupy III i opis metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE) oraz opis typowych defektów występujących w półprzewodnikach III-N.

Autorka po omówieniu podstawowych parametrów GaN podkreśla trudności eksperymentalne wynikające z braku dopasowanych sieciowo podłoży. Oczywiście w

przypadku GaN wytwarzane są kryształy (polska specjalność). Dostępne są także podłoża AlN, ale zarówno w przypadku GaN jak i AlN są one o małej średnicy i są bardzo drogie. Ponadto dla przyrządów z heterostrukturami GaN/InGaN, GaN/InGaN/AlGaN, etc... problem niedopasowania podłoże/struktura nadal istnieje, nawet jeśli zastosujemy podłoże GaN lub AlN. Dlatego też dominująca grupa naukowców na świecie stosuje podłoża szafirowe lub (rzadziej) krzemowe do heteroepitaksji struktur azotkowych ze wszelkimi wynikającymi z tego faktu ograniczeniami.

Konsekwencją niedopasowania sieciowego jest wysoka koncentracja defektów w strukturach, niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej, wysokie naprężenia (efekty piezoelektryczne, pęknięcia warstw), wyginanie się struktur. Generowana bardzo duża gęstość defektów jest poważnym ograniczeniem zarówno w przypadku struktur optoelektronicznych (wysoki prąd progowy i tzw. prąd wsteczny) jak elektronicznych (niska ruchliwość nośników). Ciekawą konsekwencją występowania naprężeń (choć rzadko dyskutowaną w wielu pracach) jest zmiana w strukturze energetycznej azotków.

Autorka doktoratu omawia stosowany zabieg umożliwiający wyeliminowanie naprężeń - wytworzenie struktury złożonej z naprzemiennych warstw o odkształceniach ściskających i rozciągających. W ten sposób wytwarzane są między innymi lasery półprzewodnikowe, w których studnie kwantowe i bariery kompensują wzajemnie naprężenia.

Znacząca część rozdziału drugiego poświęcona jest omówieniu defektów sieci w azotkach i technologii MOVPE. Jeśli chodzi o defekty to te najważniejsze to: dyslokacje krawędziowe, śrubowe i mieszane, wakanse (nie znoszę tego określenia! Dlaczego nie użyć polskiego określenia luki?), oraz błędy ułożenia.

Jeśli chodzi o technologię, to wybór technologii (MOVPE) do wykonania badanych warstw i heterostruktur był oczywisty. Stosowana jest ona przy masowej produkcji diod LED, w-LED i LD. Taką technologię doktorantka użyła więc w rozprawie.

Rozdział trzeci poświęcony jest omówieniu dostępnej literatury dotyczącej tematyki rozprawy. Oczywiście wybór literatury jest selektywny biorąc pod uwagę tysiące prac opublikowanych dotychczas. Autorka skupia się na pracach dotyczących struktur laserowych, sposobów ograniczania niedopasowania sieciowego – rola bufora, struktury ELOG,

strukturyzacja szafiru, metoda pulsacyjnego przepływu amoniaku, zastosowanie supersieci. **Osobiście proponuję aby doktorantka z promotorem napisali artykuł przeglądowy na podstawie tego cennego opracowania.**

W końcowej części tego rozdziału doktorantka omawia krótko problem odprowadzania ciepła ze struktur i metodę pomiaru przewodnictwa.

Rozdział czwarty zawiera opis celów doktoratu, choć są one wstępnie omówione w wstępie do rozprawy. Głównym celem była optymalizacja warunków wzrostu heterostruktur zawierających warstwy AlGaN z dużą zawartością glinu (Al). Aby to osiągnąć doktorantka wylicza cele szczegółowe (cytuję na podstawie tekstu doktoratu):

- 1) przeprowadzenie analizy wpływu jakości warstw buforowych AlN na właściwości warstw AlGaN,
- 2) wykonanie badań kalibracyjnych stanowiska MOVPE – określenie wpływu warunków wzrostu na parametry warstw AlGaN,
- 3) weryfikacja technik oznaczania koncentracji defektów w osadzonych warstwach i strukturach,
- 4) zbadanie wpływu warstw pośrednich AlGaN na wzrost cienkich warstw przypowierzchniowych GaN,
- 5) zbadanie wpływu czynników konstrukcyjnych heterostruktur na ich przewodność cieplną,
- 6) zbadanie wpływu czynników konstrukcyjnych heterostruktur na właściwości emisyjne studni kwantowych.

To był bardzo ambitny program badań często wystarczający do realizacji kilku doktoratów! Co ważniejsze został on w pełni zrealizowany!

Rozdział piąty zawiera opis stosowanych metod charakteryzacji wykonywanych w rozprawie materiałów i heterostruktur. Choć z przyczyn oczywistych nie wszystkie opisane metody i badania doktorantka wykonywała osobiście to załączony opis przekonuje mnie, że świetnie rozumiała ona wszystkie uzyskiwane wyniki.

Rozdział szósty zawiera omówienie uzyskanych wyników badań. Podzielony jest na kilka podrozdziałów, w których doktorantka opisuje po kolei wzrost warstw GaN, następnie AlGaN (wpływ bufora, zastosowanego podłoża i parametrów procesu wzrostu).

Następne części zawierają wyniki charakteryzacji warstw i heterostruktur. Opisane parametry warstwy GaN są wskazówką otrzymania tych warstw o wysokiej jakości. W przypadku warstw AlGaN stosowano bufor AlN. Opisane są dwie metody wykonywania takiego bufora. Załączone mapy sieci odwrotnej wykazują otrzymanie warstw AlGaN o wysokiej jakości. Skład warstwy AlGaN zależy od sposobu przygotowania buforu. Ciekawą obserwacją jest wykazanie, że „na końcu procesu wzrostu”, warstwa AlGaN jest częściowo chemicznie trawiona przez wodór w reaktorze. Na powierzchni warstwy zaobserwowano także dyslokacje.

W kolejnej części badań doktorantka badała wpływ warunków wzrostu na zawartość glinu w warstwach. Przeanalizowano wpływ zmian parametrów w reaktorze (ciśnienie, przepływ amoniaku) na parametry warstwy AlGaN. Zwiększając ciśnienie w reaktorze zaobserwowano stopniową redukcję zawartości glinu w AlGaN o kilka procent. Określono także optymalne parametry przepływu amoniaku na zawartość glinu i jakość warstwy.

Następnie doktorantka analizowała zawartość defektów w wytworzonych warstwach AlGaN. Gęstość dyslokacji wyznaczono dla czterech próbek przy pomocy metody mokrego trawienia (użyto dwa „trawiciele”) oraz techniki XRD. Zaskakująco duże są różnice z obu tych eksperymentów przy zastosowaniu jednego z dwóch użytych „trawicieli”. Autorka analizowała warunki trawienia (na przykład temperaturę), tak aby otrzymać wiarygodne oszacowanie gęstości dyslokacji. Ważnym wynikiem tej części pracy było zaobserwowanie, że „wybór kwasu fosforowego jako czynnika trawiącego, w metodzie mokrego trawienia, jest niewystarczający do ujawnienia wszystkich defektów”. Ta obserwacja wytłumaczyła rozbieżności w ocenie gęstości dyslokacji wspomniane powyżej.

Doktorantka badała następnie naprężenia w strukturze GaN/AlGaN. Kolejnym zagadnieniem było wyjaśnienie roli naprężeń i desorpcji galu z powierzchni struktury w trakcie chłodzenia procesu. Zaobserwowano, że w przypadku osadzania bardzo cienkich warstw powierzchniowych GaN dochodziło w czasie schładzania do całkowitego ich odparowania, a nawet do desorpcji atomów galu z powierzchni warstwy AlGaN znajdującej się pod warstwą

GaN. To bardzo ciekawa obserwacja, choć znana już w literaturze. Zaobserwowano, że warstwy GaN osadzone na warstwach AlGaN o dużej zawartości glinu (60%), charakteryzują się wyższą niejednorodnością i nieciągłością na całej powierzchni.


Kolejnym badanym zagadnieniem było określenie przewodnictwa cieplnego supersieci AlGaN/GaN. Ta część badań i użyta metodyka znane mi są, bo byłem recenzentem rozprawy pani dr. A. Filatova-Zalewskiej. Są to bardzo cenne obserwacje eksperymentalne. Otrzymano następujące wyniki - przewodność cieplna zmierzona wzdłuż płaszczyzny supersieci maleje wraz ze wzrostem temperatury, a odwrotną zależność obserwuje się dla przewodności cieplnej zmierzonej w płaszczyźnie poprzecznej. Autorka rozprawy konkluduje, że „omówione wyniki stanowią ważny krok dla lepszego zrozumienia procesów dyssypacji ciepła w urządzeniach półprzewodnikowych złożonych z materiałów trójskładnikowych.

Finalnym etapem prac było określenie wpływu warstw pośrednich AlGaN na wzrost i parametry optyczne studni kwantowych GaN/AlGaN. Autorka konkluduje, że korzystne jest osadzanie struktur typu template złożonych z bufora AlN i warstwy pośredniej AlGaN o zawartości 60% Al, które następnie ostudzono przed procesem epitaksji. To ważny wynik eksperymentalny!

Podsumowanie wyników zawarte jest w **rozdziale siódmym** rozprawy. **Jak już pisałem wszystkie cele doktoratu (bardzo ambitne!) zostały zrealizowane.** Recenzentowi pozostaje tylko złożyć gratulacje i stwierdzić, że nie mam zastrzeżeń do pracy, do uzyskanych wyników i sposobu ich prezentacji. **Jestem przekonany, że praca zasługuje na jej wyróżnienie. Zawiera ona olbrzymi materiał badawczy jak i cenne wskazówki dotyczące technologii warstw AlGaN i ich heterostruktur.**

Podsumowanie recenzji

Jak już pisałem powyżej rozprawa dotyczy bardzo ważnego zagadnienia technologii materiałów azotkowych, w szczególności związku AlGaN o dużej zawartości glinu. Uważam, że **jest to bardzo wartościowa praca doktorska, która spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim.** Tym samym wnioskuję dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania i **rozpatrzenie wyróżnienia doktoratu.**



Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Jeśli chodzi o wyróżnienie to mój wniosek wynika zarówno z faktu podjęcia przez doktorantkę bardzo ważnej i aktualnej tematyki aplikacyjnej jak i bardzo ambitnych planów badawczych (cele doktoratu), w pełni zrealizowanych przez doktorantkę.



