



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Majchrzak pt. „Charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu”

Przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska pani mgr Dominiki Majchrzak dotyczy badań doświadczalnych nad własnościami wybranych materiałów półprzewodnikowych z grupy azotków grupy trzeciej, i skoncentrowana jest na ich własnościach strukturalnych w zależności od parametrów procesów technologicznych związanych z wytwarzaniem oraz obróbką tych materiałów. W niektórych przypadkach omówiono też jakie ma to przełożenie na własności transportowe lub optyczne w kontekście potencjalnych zastosowań w przyrządach optoelektronicznych. Praca obejmuje 128 stron wraz z bibliografią i podsumowaniem dorobku naukowego Autorki. Zasadnicza jej część rozpoczyna się krótkim wstępem, w którym przedstawiono przedmiot i cele rozprawy. Po tym następuje kilkunastostronicowe, encyklopedyczne właściwie, wprowadzenie do tematyki i najważniejszych pojęć, krótkie podsumowanie obecnego stanu wiedzy oraz zdefiniowanie wyzwań w aspektach, które poruszane są potem w dalszej części pracy. Następne dwa rozdziały opisują epitaksjalne metody wytwarzania związków III-N i pochodnych (MBE i MOVPE) oraz podstawy teoretyczne i budowę układów pomiarowych głównych metod charakteryzacji jakimi się posłużyła Autorka, tzn. rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), mikroskopii sił atomowych (AFM) i pomiarów elektrycznych. Zaznaczyć trzeba w tym miejscu, że dla czytelnika nie do końca zrozumiałą jest taki akurat wybór opisanych metod ani też zastosowany poziom szczegółowości opisów. Jak sama Autorka pisze w innych miejscach pracy, ale też na stronie 6 gdzie opisuje swój wkład do poszczególnych części prac, wykonywała też osobiście pomiary (a co najmniej ich część) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, którego zasady działania nie opisała w ogóle? Z drugiej zaś strony, tak jak być może uzasadnione jest szersze omówienie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej, która nie jest aż tak powszechna w badaniach materiałowych i jest nietrywialna interpretacyjnie, tak już opis na ponad 4 strony pomiarów efektu Halla za pomocą komercyjnego w dodatku układu można uznać za zbyt obszerny. Zamiast tego można było rozważyć dodanie chociaż krótkich opisów innych metod pomiarowych, z których wyniki Autorka zamieszcza w rozprawie, pomimo tego, że tych badań nie wykonywała osobiście (np. XRD, PL, CL, odbicie, transmisja, RHEED, TEM).



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WKB S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



W kolejnym obszernym, głównym rozdziale pracy (ponad 50 stron) Doktorantka przedstawia wyniki badań. Rozdział 5.1 dotyczy wybranych aspektów badań nad otrzymywanymi epitaksjalnie warstwami GaN lub AlGa_N, pod kątem ich zastosowania w strukturze diod LED na zakres nadfioletu UVB-UVC. W szczególności, badała za pomocą XPS wpływ adsorpcji na powierzchni atomów węgla lub tlenu z powietrza oraz wpływ obróbki powierzchni warstw GaN domieszkowanych na typ p różnymi metodami (czyszczenie izopropanolem lub kwasem solnym, bombardowanie jonami, wygrzewanie w próżni) na stany powierzchniowe i położenie krawędzi pasma walencyjnego (VBM). Uzyskała, między innymi, zgodność wartości VBM dla przypadku oczyszczonej powierzchni p-GaN z danymi z obliczeń teoretycznych oraz wykazała powstawanie warstwy inwersyjnej na powierzchni pod wpływem ekspozycji materiału po wzroście na powietrze atmosferyczne.

Następnie badała, za pomocą analizy XPS i AFM *in situ*, możliwość poprawy jakości strukturalnej warstw AlN lub AlGa_N poprzez modyfikację metody i warunków osadzania glinu. Swoje dane wsparła wynikami z pomiarów dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów, dyfrakcji rentgenowskiej i fotoluminescencji, wykonywanych przez współpracowników. Głównym rezultatem tej części badań było wykazanie, że zastosowanie niewielkiego, pulsacyjnego strumienia glinu pod koniec procesu wzrostu w obecności resztkowego strumienia azotu (po zamknięciu komórki efuzyjnej) poprawia jakość strukturalną (ziarnistość powierzchni, gęstość dyslokacji) i optyczną (intensywność PL) powierzchniowej warstwy materiału, nawet dla niskich temperatur wzrostu. W tym miejscu dodatkowego wyjaśnienia wymaga dyskusja porównania widm PL dla warstwy AlN otrzymywanej standardowo oraz z pulsacyjnym osadzaniem Al. Z czym właściwie związane są niskoenergetyczne piki emisyjne na rys. 5.1-10(a), które się lepiej wydzielają i są bardziej zaznaczone dla „zwykłej” warstwy AlN? Autorka zdaje się całkowicie spekulować na ten temat. Pisze, że wykluczyć nie można iż mają one coś wspólnego z defektami punktowymi, ale możliwe też jest iż pochodzą one ze studni kwantowych (głębiej w strukturze). Ale przecież materiał studni to nominalnie GaN, który ma przerwę ok. 3.4 eV? Możliwe jest oczywiście, że bardzo silny efekt Starka dla stanów związanych w studni kwantowej spowoduje znaczne przesunięcie przejść optycznych w kierunku niższych energii, co jest nawet widoczne na wykresie czerwonym pochodzącym z obliczeń - rys. 5.1-10(b). Jednak wcześniej Doktorantka sugeruje, że przejście podstawowe w studniach należy wiązać z pikiem o największej intensywności przy ok. 3.6 eV, co zaś zgodne jest z linią niebieską na 5.1-10(b), uwzględniającą częściowe ekranowanie wbudowanego pola elektrycznego (swoją drogą, ekranowanie w ogóle nie jest wspomniane w tekście). Czy można całkowicie wykluczyć, że 3 studnie w strukturze nie są identyczne pod względem profilu składu (zakładając zachodzenie interdyfuzji) albo pola elektrycznego? Liczę na szerszą dyskusję tego zagadnienia na obronie.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



W kolejnym podrozdziale zaprezentowane zostały rezultaty badań nad wydajnością inkorporacji glinu w warstwach AlGaIn w szczególnym modzie wzrostu, tzn. w warunkach dużego wzbogacenia w gal, dla różnych pozostałych parametrów technologicznych, na podstawie wyników pomiarów analogicznych jak w rozdziale poprzedzającym. Tym razem dyskusję wzbogacono jeszcze o dane innych autorów - obrazy próbki w przekroju z transmisyjnej mikroskopii elektronowej i pomiar katodoluminescencji (emisji z nanometrową rozdzielczością przestrzenną). Pokazano, że największe zubożenie w glin, a wzbogacenie w gal, uzyskuje się w warstwach otrzymanych w reżimie pokrycia AlGaIn kroplami galu, kiedy to cała powierzchnia samoczynnie pokrywa się również dodatkową, bardzo cienką warstwą Ga (ok. 2 nm). Wtedy też warstwy AlGaIn wykazują lepszą jakość strukturalną. W tej części najbardziej niejasny jest komentarz dotyczący powstawania przypowierzchniowej studni kwantowej w takim przypadku, która w dodatku jest aktywna optycznie w eksperymencie emisyjnym. Czy Autorka dysponuje jakimiś rezultatami symulacji nt. potencjału wiążącego takiej studni, poziomu Fermiego i przypowierzchniowego pola elektrycznego, przy pokryciu powierzchni AlGaIn warstwą metalu, które by obrazowały jak taka jama potencjału w tym przypadku wygląda, tzn. gdy sytuacja jest daleka od podręcznikowej, prostokątnej studni przypowierzchniowej z potencjałem próżni po jednej stronie?

Ostatni podrozdział tej części pracy dotyczy badań nad zastosowaniem warstwy kontaktowej AlGaIn o gradientowym składzie w diodach na zakres nadfioletu UVC, co jest też tematyką dopiero niedawno rozpoczętego przez Doktorantkę projektu konkursu Preludium NCN. Dlatego też uzyskane do tej pory rezultaty są jedynie wstępne i fragmentaryczne. Głównym rezultatem dotychczasowych prac w tym zakresie jest optymalizacja grubości warstwy gradientowej AlGaIn w procesie wzrostu MOVPE i wykazanie, na podstawie pomiarów własności elektrycznych (które nie wiadomo, czy zostały wykonane przez Doktorantkę?), że najwyższą koncentrację dziur przy jednocześnie niskiej rezystancji próbki uzyskuje się dla grubości warstwy ok. 50 nm. Pomimo iż merytorycznie zagadnienie wpisuje się w tematykę rozprawy oraz rozdziału piątego, to jednak z uwagi na powyższe, oraz fakt, że wkład pani mgr Majchrzak polegał na razie głównie na samouzgodnionych obliczeniach własności pasmowych za pomocą komercyjnego oprogramowania, w opinii recenzenta nie było koniecznym włączanie tych wyników do rozprawy.

Następna część pracy, ciekawsza moim zdaniem poznawczo, dotyczy badań nad zupełnie nową podklasą materiałów, a mianowicie Ga(Al)N rozcieńczanych arsenem (tj. z dodatkiem niewielkiej ilości arsenu, zwykle poniżej 1%). Jest to próba uzupełnienia wiedzy oraz rozszerzenia możliwości technologicznych na półprzewodnikowe krysztale wieloskładnikowe o zakresie składów znajdujących się po drugiej stronie skali w stosunku do analogicznej i dość dobrze przebadanej rodziny materiałów na bazie GaAs rozcieńczanych azotem. W pierwszym podrozdziale



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



pokazano, że przy pokryciu warstwy GaNAs (o niewielkiej zawartości arsenu) galem w reżimie kropli, podobnie jak to miało miejsce w przypadku pokrywania warstw Al(Ga)N, mamy do czynienia ze wzrostem trójwymiarowym – powstawaniem mikroslupków GaN o regularnym kształcie. Jest to proces analogiczny do znanego z otrzymywania wysokich, pionowych nanostruktur z materiałów półprzewodnikowych innej klasy (np. fosforków grupy III), który wykorzystuje katalizator w postaci kropli metalu na powierzchni do stymulacji pionowego wzrostu kryształu. Głównym rezultatem uzyskanym przez panią mgr Majchrzak w tej części prac było wykazanie, poprzez pomiary XPS, własności antysurfaktantowych arsenu w takim modzie wzrostu. Zaś ciekawostką wskazującą na potencjał aplikacyjny takich mikrostruktur jest demonstracja wykorzystania mikroslupka z GaN jako ostrza sondy mikroskopu AFM.

Następnie pani mgr Majchrzak opisała wyniki badań dotyczące zależności temperaturowej przerwy wzbronionej GaNAs, w zakresie niewielkich koncentracji arsenu. Podobnie jak w poprzednich częściach rozprawy, główny wkład Doktorantki do badań polegał na opracowaniu optymalnej procedury oczyszczania powierzchni warstw do pomiarów XPS oraz charakteryzacja za pomocą XPS, która to została wykorzystana do oszacowania składu chemicznego warstw, a wyniki skonfrontowano z pomiarami SIMS oraz XRD. Widma absorpcji zaś (wyznaczone z pomiarów odbicia i transmisji) posłużyły do określenia zależności przerwy wzbronionej otrzymanych warstw od temperatury (dla różnych zawartości As w przedziale 0.02 – 0.6%). Pokazały one, że czułość temperaturowa przerwy wzbronionej takich warstw GaNAs jest mniejsza niż dla czystego GaN, w zgodzie z wynikami z XPS sugerującymi stabilizację położenia pasma walencyjnego po dodaniu arsenu. Wnioski te są także zgodne z obliczeniami w tzw. modelu nieprzecinających się pasm (*ang. BAC – band anticrossing model*), co też stanowi główny wynik tych badań. Niestety akurat w pomiarach optycznych ani obliczeniach pani mgr Majchrzak nie brała udziału. Mimo tego liczę, że pokusi się o wyjaśnienie dlaczego wartości otrzymanych współczynników absorpcji dla GaNAs, w pobliżu krawędzi, są znacząco (kilkukrotnie) niższe niż dla GaN?

W ostatnich podrozdziale zaprezentowano badania struktury pasmowej, w okolicach przerwy wzbronionej, dla materiału czteroskładnikowego AlGaInAs, czyli rozcieńczonego arsenem azotku galowo-glinowego, w funkcji zawartości Al (do 16%). Uważam, że jest to jeden z najciekawszych i najbardziej wartościowych wątków rozprawy pani mgr Majchrzak. Dotyczy pionierskich wręcz badań materiałowych nad AlGaInAs w zakresie niewielkich zawartości arsenu (0.6%), gdyż jest to półprzewodnik wciąż bardzo słabo poznany. Co więcej, wkład Doktorantki do tych prac był bardzo znaczący, czy wręcz dominujący, a główne rezultaty pochodzą z wykonanych przez nią pomiarów XPS. Pokazano, że położenie krawędzi pasma walencyjnego słabo zależy od zawartości glinu w stopie, co pozostaje w zgodzie w



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



wynikami obliczeń w modelu BAC. Uzupełnienie danych doświadczalnych przez te ostatnie pozwoliło wyznaczyć również zależność E_g od składu w tym materiale.

Wartym podkreślenia walorem rozprawy jest fakt, że niektóre rezultaty zostały już opublikowane w kilku artykułach, w których brało udział wielu naukowców z kilku różnych ośrodków. Powoduje to jednak czasami trudność w jednoznacznym określeniu bezpośredniego wkładu Doktorantki do poszczególnych etapów badań. Na szczęście, przy pewnym dodatkowym wysiłku czytelnika, daje się zwykle wydzielić najważniejsze wyniki pani mgr Majchrzak. Od strony pomiarowej pani mgr Majchrzak się najwyraźniej wyspecjalizowała w pomiarach XPS oraz ich analizie, i to był jej główny wkład do wszystkich opisywanych badań. Natomiast od strony technologicznej ma swoje zasługi w przygotowaniu materiałów, w tym w szczególności może pochwalić się przez siebie opracowanymi metodami przygotowania powierzchni do pomiarów XPS tak, aby wyniki były wiarygodne i zgodne z rezultatami z innych metod, np. z XRD lub pomiarów optycznych.

Rozprawa jest w ogólności napisana poprawnie merytorycznie i pod względem redakcyjnym, a omawiane zagadnienia są zwykle przedstawione przejrzysto i przystępnie. Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych uchybień edytorskich i lapsusów językowych, ale też określeń żargonowych, niejasnych albo nieprecyzyjnych, często najwyraźniej wynikających ze zbyt dosłownych zapożyczeń z języka angielskiego. Nie wpłynęły one jednak na właściwy odbiór zawartości merytorycznej, jednak z obowiązku recenzenta ich przykłady podaję poniżej:

- Str 3 i rozdz. 2.3, 2.4: „*głęboki UV*” jest żargonem i kalką językową z angielskiego; w polskiej nomenklaturze stosuje się najczęściej nazwę UVC dla tego zakresu.
- Str. 15: „*Mg działa zarówno jako domieszka, jak i głęboka nieczystość materiału*”.
- Rozdz. 2: kilkakrotnie pojawia się określenie „*efektywność świetlna*”, ewidentnie zapożyczone z angielskiego; jak ona się ma do dobrze zdefiniowanego pojęcia „*wall-plug efficiency*”, które Autorka w innym miejscu nazwała „*całkowitą wydajnością*”?
- Str. 18: „*wynikało z posiadania przez ten materiał skośnej przerwy energetycznej*”.
- Str. 19: „*emituje więcej światła, co wskazywało na otrzymanie lepszego domieszkowania na typ p*”.
- Str. 21: niejasne i chaotyczne wyjaśnienie pojęcia „*threading dislocation*”.
- Str. 22: „*zastosowane elektrody*”.
- Str. 23: „*stopniowany kryształ*”, „*stopniowanej warstwy*” – chodziło najpewniej o materiał z gradientem składu.





- Str. 25: „cienka warstwa relaksuje się”, „nachylenie ładunku polaryzacyjnego”.
- Str. 32: „zmiany w energii wiązania E_B związane z przesunięciem chemicznym”.
- Str. 40: nie jest jasnym w jaki sposób wspomniane niepewności pomiarowe mogą być wyznaczane przy użyciu metody Monte Carlo?
- Str. 48: zjawisko Ettingshausena jest opisane nieściśle.
- Str. 60: „poprawa morfologii była prawie podobna w obu przypadkach”.
- Str. 64 i rys. 5.1-10(a): „nakładanie dziura-elektron”, „nakładanie się dziurowo-elektronowe” – najwyraźniej chodziło o tzw. przekrycie funkcji falowych dziury i elektronu? Dokładniej moduł całki przekrycia lub poprawniej jego kwadrat (co z tekstu nie wynika).
- Str. 70: „Na uwagę zasługuje redukcja piku FWHM składników”.
- Str. 84, rys. 5.1-22: wykresy byłyby czytelniejsze w skali liniowej.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, iż wskazane wątpliwości i niedociągnięcia nie obniżają wartości naukowej uzyskanych przez panią mgr Dominikę Majchrzak rezultatów. Wnoszą one nie tylko nową wiedzę na temat własności materiałów i heterostruktur na bazie związków III-N, ale mają też pewne znaczenie praktyczne i potencjał aplikacyjny, głównie dla ośrodków zajmujących się wytwarzaniem nowych materiałów tej grupy i przyrządów elektronicznych lub optoelektronicznych na nich opartych. Rozprawa doktorska pani mgr Majchrzak prezentuje jej ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie i potwierdza, że Autorka ma zdolność oryginalnego rozwiązywania problemów naukowych. Rozprawa spełnia tym samym wymogi określone w art. 187 ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.), dlatego też wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434