

dr hab. Piotr Dłużewski
Instytut Fizyki PAN
al. Lotników 32/46,
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Wójtowicza
"Structural stability of gallium nitride doped with rare earths by ion implantation"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest badaniu defektów strukturalnych powstałych w kryształach azotku galu pod wpływem implantacji jonami Tm, Eu, Er. Główną tezą pracy jest stwierdzenie, że przykrycie powierzchni implantowanego kryształu 10 nm epitaksjalną warstwą azotku glinu zasadniczo poprawia gładkość tej powierzchni, zmniejsza ilość defektów strukturalnych spowodowanych implantacją oraz ogranicza zjawisko rozpadu GaN w późniejszym procesie wygrzewania. Główną część pracy Doktorant wykonał w ramach europejskiego projektu RENiBEI (Rare earth doped nitrides for multicolor bright electroluminescence) w zespole, którym kierował dr Pierre Ruterana z Uniwersytetu w Caen. Zadaniem Doktoranta było zbadanie metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej realnej struktury krystalicznej warstw azotku galu implantowanych jonami Tm, Eu i Er o różnych energiach i dawkach przed i po późniejszej obróbce termicznej. Zadanie to stanowiło integralną część projektu i było samodzielnie zrealizowane przez Doktoranta, a zatem w publikacjach powiązanych z rozprawą doktorską badania TEM są udziałem własnym Doktoranta. Jest to 15 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (w 6 Doktorant jest pierwszym autorem) oraz 5 doniesień konferencyjnych (w 4 Doktorant jest pierwszym autorem).

Praca składa się z siedmiu rozdziałów, streszczenia oraz spisu literatury. Pierwsze trzy rozdziały poświęcone są głównie przeglądowi stanu wiedzy o własnościach objętościowych kryształów azotku galu, procesom osadzania warstw epitaksjalnych metodami MOCVD oraz MBE na różnych podłożach, ze szczególnym zwróceniem uwagi na podłoża szafirowe o orientacji $\langle 00.1 \rangle$.

Rozdział 4 zawiera informacje o zasadach obrazowania TEM za pomocą kontrastu dyfrakcyjnego oraz fazowego oraz sposobu wykonywania preparatów metodą przekrojów poprzecznych. Trzy ostatnie podrozdziały rozdziału 4 poświęcone są wyznaczaniu składu pierwiastkowego metodą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii i długości fali, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz badaniom za pomocą jonów

rozproszonych wstecznie. W tej części pracy brakuje zwrócenia uwagi na sposób orientacji sieci krystalicznej próbki względem wiązki elektronowej w przypadku uwidaczniania defektów strukturalnych metodą kontrastu dyfrakcyjnego. Wiąże się to z brakiem określenia warunków uzyskania obrazów w jasnym polu oraz obrazów w ciemnym polu kilkakrotnie przedstawianych w następnym piątym rozdziale. Nie jest jasno napisane, czy stosowano warunek dwuwiaźkowy, czy też może zmieniano wyłącznie położenie przesłony obiektywowej przy niezmienionej orientacji próbki. Jest to ważna informacja dla interpretacji źródła kontrastu dyfrakcyjnego. Druga krytyczna uwaga dotyczy ostatniego podrozdziału 4.3 dotyczącego widm energii jonów rozproszonych wstecznie. Nie podano jak powiązać energie silnie rozpraszanych wstecznie jonów z odległością (w nanometrach) od powierzchni próbki. Uniemożliwia to porównanie położenia maksimum intensywności rozpraszania wstecznego podanego w numerach kanałów z odległością w nanometrach od powierzchni próbki wyznaczaną na obrazach TEM. Wyjątek stanowią Fig. 5.3 b, Fig.5.13 i Fig.5.16, gdzie podana jest odległość w angstromach, pozostałe wykresy np. Fig. 5.12 na osi rzędnych podają numery kanałów w porządku rosnącym (od lewej do prawej), a wtedy odległość od powierzchni próbki należy liczyć w odwrotnym kierunku (od prawej do lewej).

Rozdział 5 prezentuje uporządkowane w logiczny sposób wyniki badań TEM. W podrozdziale 5.2.3 opisane są próbki implantowane w temperaturze pokojowej jonami Tm o energii 150 keV i różnych dawkach od $3 \cdot 10^{14}$ do $7.6 \cdot 10^{15}$ jon/cm². Przykładowo, dla próbek implantowanych dawkami $3 \cdot 10^{14}$ oraz $1,2 \cdot 10^{15}$ jon/cm² przedstawiono na Fig 5,4 i Fig. 5.5, obraz w jasnym polu oraz obraz w ciemnym polu dla wiązki odbitej od płaszczyzn {00.2} oraz obraz dla wiązki odbitej od rodziny płaszczyzn {11.0}. W przypadku próbki implantowanej dawką $3 \cdot 10^{14}$ jon/cm² stwierdzono, że defekty implantacyjne sięgają na głębokość 100 nm. (str. 63 drugi wiersz od dołu) jest to arbitralna wartość uzyskana na podstawie obrazu w jasnym polu i obrazu w ciemnym polu wykonanym dla wiązki odbitej od rodziny płaszczyzn {00.2}. Na obrazie w ciemnym polu wykonanym dla wiązki {11.0} widać, że defekty sięgają na mniejszą głębokość. Cennym spostrzeżeniem jest, że różna grubość obszaru zdefektowanego na obrazach w ciemnym polu dla wiązek {00.2} oraz {11.0} wynika z różnych typów defektów strukturalnych. Doktorant wymienia trzy typy i ilustruje ich występowanie na wysokorozdzielczych obrazach i klasyfikuje je jako I₁, I₂ oraz E znane z literatury jako wewnętrzne i zewnętrzne błędy ułożenia.

Dla tej próbki implantowanej dawką $3 \cdot 10^{14}$ nie stwierdzono powstania przypowierzchniowej warstwy amorficznej. Taką warstwę, o grubości 25 nm, stwierdzono dla próbki implantowanej czterokrotnie większą dawką $1,2 \cdot 10^{15}$ jon/cm². Obrazy w jasnym i ciemnych polach pokazane

na Fig. 5.5 wyglądają podobnie jak poprzednie, z czego wyciągnięto wniosek, że głębokość penetracji jonów Tm jest podobna dla obu dawek. Nasuwa się pytanie czy w tym stwierdzeniu uwzględniono grubość warstwy amorficznej?

Zastosowanie wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwoliło stwierdzić, że amorficzna, przypowierzchniowa warstwa, widoczna na obrazach w jasnym i ciemnych polach jest w rzeczywistości złożona z kilkunanometrowych nanokrystalitów oraz obszarów amorficznych.

Kolejny podrozdział 5.2.4 dotyczy wpływu zwiększenia z 150 do 300 keV energii implantowanych jonów Tm. Podobnie jak w podrozdziale 5.2.3 pokazano obrazy w ciemnym i jasnym polu oraz obrazy wysokorozdzielcze. Stwierdzono wzrost grubości warstwy amorficznej/nanokrystalicznej ze wzrostem energii implantowanych jonów.

Podrozdział 5.2.5 dotyczy implantacji jonami Tm o energii 150 keV (błąd edycyjny w pierwszym wierszu str. 79) próbki ogrzanej do temperatury 500°C. W tym wypadku nie stwierdzono powstawania przypowierzchniowej warstwy amorficznej/nanokrystalicznej nawet dla dawki $2,8 \cdot 10^{14}$, ale stwierdzono zwiększanie chropowatości powierzchni i powstawanie pustych obszarów.

Podrozdział 5.3 przedstawia zmiany strukturalne wyniki z wygrzewania implantowanych próbek. Stwierdzono występowanie pustych obszarów związanych z rozpadem GaN w warstwie przypowierzchniowej. Można przypuszczać, że rozpad GaN może prowadzić do innej niż stechiometryczna koncentracji atomów galu i azotu. Czy były podjęte próby wykonania analizy składu pierwiastkowego tej warstwy metodą EDX opisanej w podrozdziale 4.1.7? Czy było możliwe dokonanie analizy geometrii obrazów wysokorozdzielczych w celu potwierdzenia wurcytowej struktury krystalicznej GaN nanoziaren?

Podrozdział 5.4 jest kluczowym podrozdziałem rozprawy, bo udowadnia, że naniesienie cienkiej 10 nm epitaksjalnej warstwy azotku glinu na implantowaną powierzchnię pozytywnie wpływa na jakość struktury krystalicznej warstwy. Przedstawione obrazy elektronomikroskopowe dowodzą, że warstwa azotku glinu przeciwdziała powstaniu przypowierzchniowej warstwy amorficzno/nanokrystalicznej oraz zapobiega procesowi rozpadu GaN podczas późniejszego wygrzewania.

Wnioski zawarte w podrozdziale 5.5 są dobrze udokumentowane we wcześniejszych podrozdziałach i świadczą o wnikliwej analizie materiału doświadczalnego dokonanej przez Doktoranta.

Rozdział 6 jest przeglądem wyników badań foto i katodoluminescencji uzyskanych w wyniku realizacji projektu RENiBEI, którego uczestnikiem był Doktorant. Podane informacje wraz z odnośnikami literaturowymi świadczą o szerokiej wiedzy Doktoranta wykraczającej poza strukturalne badania metodami TEM. Wnioskiem z tego podrozdziału jest, że wydajność katodoluminescencji jest odwrotnie proporcjonalna do gęstości błędów ułożenia, która z kolei maleje wraz z temperaturą wygrzewania.

Rozdział 7 to podsumowanie i wnioski, przedstawione już we wcześniejszych podrozdziałach, potwierdzające tezę rozprawy o pozytywnym wpływie warstwy azotku glinu na jakość struktury i własności optyczne azotku galu implantowanego ziemiami rzadkimi.

Za jedyny mankament rozprawy uważam brak jasnego powiązania pomiędzy wynikami badań strukturalnych TEM a widmami RBS. W szczególności ciekawym elementem rozprawy mogłaby być próba wyjaśnienia odmienności widma dla próbki przykrytej warstwą azotku glinu implantowanej europem oraz wygrzanej w temperaturze 1000°C pokazanego na Fig. 5.30 z innymi widmami np. Fig. 5.27 czy Fig. 5.20.

Wielką zaletą rozprawy doktorskiej jest bogata, licząca 138 pozycji literatura. Odzwierciedla to głęboką wiedzę Doktoranta w zakresie materiałów opartych na azotku galu implantowanego jonami ziem rzadkich w celu uzyskania wydajnych źródeł światła w zakresie widzialnym.

Uważam, że recenzowana praca spełnia w pełni ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Tomasza Wójtowicza do dalszego etapu przewodu doktorskiego.