

Warszawa, 02.09.2016

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechniki Warszawskiej

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Wójtowicza  
nt. „Structural stability of gallium nitride doped with rare earths by ion implantation”

Azotek galu to ciągle najbardziej perspektywiczny materiał dla optoelektroniki. Badania strukturalne i transportowe prowadzone są w wielu ośrodkach, szczególnie nad kryształami domieszkowanymi metalami z grupy ziem rzadkich, ze względu na ich specyficzne właściwości umożliwiające wpływ na zakres długości fali świetlnej. Mimo tak szeroko prowadzonych badań wiedza w tym zakresie jest ciągle niepełna. Dlatego podjęte przez Doktoranta prace nad charakteryzacją struktury domieszkowanych RE kryształów GaN dotyczą bardzo aktualnej tematyki, zarówno ze względów poznawczych, jak i technologicznych

Rozprawa doktorska zawiera obszerną część poświęconą wprowadzeniu w tematykę pracy. We wstępie Doktorant wprowadza czytelnika w zagadnienia dynamicznie rozwijającej się w ostatnich dwóch dekadach optoelektroniki, opartej na kryształach GaN. Wskazuje tu na osiągnięcia w rozwoju wiedzy i samych materiałów, ale także wykazuje istniejące braki i niejasności oraz sprzeczne informacje, szczególnie dotyczące zagadnień generowania defektów w procesie implantacji jonów RE i ich zachowania w trakcie wyżarzania. Badania takie są niezwykle istotne, gdyż możliwości wpływania na właściwości finalnego materiału są zależne od poznania mechanizmów ich powstawania w trakcie procesu technologicznego oraz warunków ich stabilności. W części tej Doktorant formułuje też tezę, która stwierdza, że „Epitaksjalna warstwa azotku aluminium, wytworzona na azotku, galu, zabezpiecza powierzchnię przed degradacją podczas implantacji jonami metali ziem rzadkich oraz dekompozycją podczas wyżarzania wysokotemperaturowego”. Teza ta determinuje cele pracy, które obejmują scharakteryzowanie struktury pod kątem uzyskania materiału o wysokich właściwościach użytkowych.

W dalszej części przedstawiono przegląd stanu zagadnienia, obejmujący budowę krystaliczną azotku galu, w jego dwóch formach krystalicznych, opis właściwości elektrycznych i optycznych oraz, niezwykle istotne dla tematyki rozprawy, przedstawienie roli defektów strukturalnych. Mgr inż. Tomasz Wójtowicz przedstawia struktury w odmianach heksagonalnej i kubicznej GaN i podaje szczegóły parametrów krystalograficznych dla poszczególnych typów. W dalszej części Autor przytacza najważniejsze właściwości elektryczne i optyczne GaN, a wśród nich typy przewodnictwa, koncentrację elektronów, ruchliwość Halla oraz model budowy pasmowej i ciekawe zestawienie szerokości stref wzbronionych dla różnych półprzewodników. Stanowi to ważne dla pracy, chociaż może zbyt skrótowe i



skondensowane źródło informacji o tych właściwościach kryształów GaN. Bardziej wyczerpująco przedstawiono zagadnienia dotyczące defektów strukturalnych i ich wpływu na elektryczne i optyczne właściwości kryształów. Jest to ważna część wprowadzenia ze względu na istotną rolę defektów w pogarszaniu właściwości. Doktorant omawia tu defekty wprowadzane na różnych etapach przygotowania materiału. Autor zwraca uwagę nie tylko na defekty struktury krystalicznej ale również na wpływ zanieczyszczeń, np. C, Si i Ge. Sporo uwagi poświęca Doktorant na przedstawienie stosowanych metod wzrostu kryształów. Podkreśla tu niemożność zastosowania standardowych metod Czochralskiego lub Bridgmana, ze względu na wysoką temperaturę topnienia GaN. Doktorant w zwięzły sposób omawia poszczególne metody osadzania chemicznego w ich ujęciu historycznym, przedstawiając zalety i wady każdej z nich. Szczególną uwagę poświęcił, stosowanym w swoich badaniach, metodom MOCVD i implantacji jonów. Ciekawą lekturę stanowi przegląd własności najczęściej stosowanych podłoży do monokrystalizacji, z uwzględnieniem ich zalet i wad, a szczególnie możliwości minimalizacji wpływu tych ostatnich. W rozdz. 3 Autor charakteryzuje właściwości metali z grupy ziem rzadkich, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości optycznych, wynikających z niepełnego obsadzenia podpowłoki elektronowej 4f i ich zastosowań w optoelektronice. Doktorant zwraca uwagę, że GaN jest szczególnie predysponowany do domieszkowania lantanowcami ze względu na dużą przerwę energetyczną oraz stabilność chemiczną jak również możliwość wprowadzenia do jego struktury znacznej liczby tego typu atomów.

Doktorant bezpośrednio nie wytwarzał materiału. Pracując w międzynarodowym zespole badawczym był odpowiedzialny za charakteryzację struktury metodą mikroskopii elektronowej, jednak bez znajomości technik przygotowania materiału badawczego interpretacja wyników badań TEM byłaby niemożliwa.

Podsumowując tę część rozprawy można stwierdzić, że stanowi ona istotny zbiór wiedzy teoretycznej, niezbędnej do przeprowadzenia pracy eksperymentalnej i interpretacji wyników badań. Niemniej pewien niedosyt wywołuje brak przeglądu stanu zagadnienia w zakresie aktualnej wiedzy na temat powstawania i roli defektów w domieszkowanych kryształach GaN. Na 138 pozycji literatury niemal wszystkie są starsze niż 10 lat, tj. z okresu, z którego pochodzą prezentowane w rozprawie wyniki.

W rozdz. 4 zaprezentowano zastosowane metody charakteryzacji materiału. Ze względu na specyfikę badań przedstawione w nim informacje dotyczą głównie metod mikroskopii elektronowej. Doktorant skrótowo omówił zasadę działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz mechanizmy powstawania obrazów w ciemnym i jasnym polu oraz dyfrakcyjnego. Jeden z podrozdziałów poświęcono także podstawom mikroskopii wysokorozdzielczej. Wydaje się, że informacje dotyczące ogólnych zasad tworzenia obrazów mikroskopowych mogłyby być bez szkody dla pracy pominięte. Istotne, i dokładnie opisane, są natomiast dane użytych mikroskopów oraz opisy sposobu przygotowania preparatów do obserwacji.

Doktorant przedstawia również informacje dotyczące badań z użyciem mikroskopu skaningowego i metod spektroskopowych. Autor zwraca uwagę na możliwości ale także i ograniczenia zastosowanych metod badawczych. Interesujący jest opis użycia



do badania defektów i profili rozkładu atomów lantanowców mało znanej metody RBS - wstecznego rozpraszania jonów.

W rozdziale dotyczącym metodyki badań, jak również w rozdziałach opisujących stan wiedzy brakuje odwołań do źródeł w opisach rysunków.

Charakteryzację materiałów przedstawiono w rozdz. 5. Zawiera ona badania struktury domieszkowanych ciężkimi lantanowcami kryształów GaS w zależności od gęstości strumienia jonów, temperatury podłoża oraz temperatury końcowego wyżarzania. Doktorant zauważa, że gęstość strumienia jonów ma istotny wpływ na ilość i zakres generowanych defektów. Istnieje pewna progowa wartość dawki, wynosząca  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, powyżej której powstaje niekorzystna, silnie zdefektowana warstwa powierzchniowa, o grubości ok 25 nm. Autor pracy wykazał, że warstwa ta składa się z obszarów amorficznych i nanokrystalicznych oraz, że jej grubość nie jest liniowo zależna od ilości dawki jonów. Są to istotne spostrzeżenia o charakterze ilościowym. Autor pracy zdołał zaobserwować i opisać trzy typy błędów ułożenia, występujące we wszystkich badanych kryształach. Ich występowanie mgr inż. Tomasz Wójtowicz dowiódł przedstawiając mikrostruktury uzyskane metodą HRTEM. Wyniki badań własnych Doktorant konfrontuje z danymi literaturowymi. Nie zawsze jest jasne jakie jest źródło podawanych wyników, np. w przypadku modeli błędów ułożenia, przedstawionych na rys. 5.10, nie jest jasne jak one powstały; brak też szerszego skomentowania przedstawionych schematów. Aby określić bardziej wiarygodnie gęstość defektów Autor pracy posiłkował się metodą spektroskopii RBS. Dane te jednak są mało czytelne dla odbiorcy ponieważ stosowaną jednostką jest liczba zliczeń. Tę samą metodę zastosowano do określenia głębokości wnikania atomów lantanowców. Wyniki te są interesujące, chociaż nie zawsze satysfakcjonująco skomentowane. I tak np. na str. 74 rozprawy Doktorant zauważa, że przy większej dawce jonów RE ich maksymalna koncentracja jest na głębokości mniejszej niż przy dawce mniejszej. Brak jest tu skomentowania tego ciekawego spostrzeżenia. Są też pewne różnice w podawanym zakresie maksymalnego zakresu wnikania jonów, i tak dla energii 150 kV występują wartości: 90 nm (Tablica 5.4), 100 nm (str. 75) i 200 nm (str. 64).

W kolejnym rozdz. 5.2.4. Doktorant zaprezentował wyniki badań wpływu energii jonów na mikrostrukturę. Wykazał w nim, że podwyższenie energii prowadzi do powiększenia grubości warstwy powierzchniowej oraz głębokości penetracji struktury przez jony RE.

Zbadano również wpływ temperatury podłoża na mikrostrukturę. Badania Doktoranta wykazały znaczny wpływ temperatury na głębokość wnikania jonów w strukturę. Wykazano także, metodą TEM i RBS, że implantacja prowadzona w temp. 500° C wywołuje znacznie mniejsze zdefektowanie niż prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej.

Istotnym aspektem wytwarzania kryształów domieszkowanych jest ich końcowe wyżarzanie. Mgr inż. Tomasz Wójtowicz wykazał w swoich badaniach, że wyżarzanie powoduje znaczące zmiany w nanokrystalicznej warstwie powierzchniowej. Ważne spostrzeżenia Autora pracy, dotyczące wpływu wyżarzania, można podsumować jako zmniejszenie grubości warstwy wierzchniej oraz rozrost nanokrystalików w niej występujących, bez zmiany gęstości błędów ułożenia.



Doktorant wykazał również istotną rolę powierzchniowej warstwy AlN w kształtowaniu mikrostruktury kryształów GaN. Również w tym przypadku Autor pracy uzyskał szereg interesujących wyników. Mikrostruktura HRTEM nie wykazała występowania błędów ułożenia w warstwie powierzchniowej, co Autor odnosi do większej energii ich tworzenia w AlN niż w GaN. Zauważono również głębszą penetrację kryształu niż w przypadku braku warstwy. Bardziej skuteczne w likwidacji zdefektowania jest także końcowe wyżarzanie. Pewne zastrzeżenia w tym rozdziale budzi brak konsekwencji badawczej, i tak w omawianym rozdz. 5.4, obrazy TEM dotyczą materiału implantowanego Tm, obrazy HRTEM domieszkowanego Er, a badania metodą RBS domieszkowanego Eu. Badania metodą TEM wspomagane są tu też przez mikroskopię skaningową.

Niemniej, wyniki te są interesujące naukowo i wartościowe aplikacyjne. Wskazują również na dużą biegłość mgr inż. Tomasza Wójtowicza w prowadzeniu zaawansowanych badań mikroskopowych.

Ciekawym uzupełnieniem do badań własnych jest przedstawienie właściwości optycznych materiałów, których mikrostrukturę Doktorant badał. Umożliwiło to odniesienie badań gęstości defektów do właściwości użytkowych. Spodziewanym rezultatem tych rozważań było stwierdzenie, że zmniejszenie ilości defektów poprawia właściwości optyczne kryształów. Pracę kończą podsumowanie i wnioski.

#### Uwagi szczegółowe i komentarze

- Brak odwołań do źródeł przy opisach niektórych rysunków, np. 2.1, 2.2. i Tablicy 1, chociaż powołania takie znajdują się w tekście,
- rys. 29 – brak zadowalającego opisu i komentarza,
- przy odwołaniu do rysunków, w jęz. angielskim, pisze się raczej „in Fig.)” niż „on fig.).

#### Wniosek końcowy

Przedstawione w recenzji uwagi krytyczne nie umniejszają wartości osiągnięć i dokonań Doktoranta.

W podsumowaniu pragnę zatem stwierdzić, że mgr inż. Tomasz Wójtowicz zrealizował w pełni zaplanowany program badań, udowodnił postawioną tezę i osiągnął postawione sobie cele pracy. Doktorant wykazał się umiejętnością zaprojektowania eksperymentu, jego przeprowadzenia oraz krytycznej analizy wyników. Wykazał się biegłością w skomplikowanej metodyce zaawansowanej mikroskopii elektronowej i dobrze sprawdził jako członek międzynarodowej grupy badawczej.

Praca zawiera szereg wartościowych wyników naukowych i aplikacyjnych.

Uznaję zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Tomasza Wójtowicza spełnia wymagania określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych oraz wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.