

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „Mikrostruktura warstw InGaN stosowanych w niebieskich
emiterach światła

autor rozprawy: mgr Marcin Kryśko

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań mikrostruktury warstw i struktur niskowymiarowych z zastosowaniem roztworów stałych InGaN. Materiały te od prawie dwóch dekad stanowią obiekt intensywnych badań ze względu na ich zastosowanie w komercyjnych elementach optoelektronicznych, a w szczególności emiterach UV, źródłach światła niebieskiego, a ostatnio diodach i laserach emitujących światło zielone. Niestety technologia warstw i heterostruktur InGaN/GaN jest trudna i niepowtarzalna, a szereg obserwowanych zjawisk nadal wymaga wyjaśnienia. Niewątpliwie takim problemem przy epitaksji warstw InGaN jest niejednorodność ich składu związana z przestrzenną segregacją indu występująca w skali nano- i mikrometrowej. Komplikuje to wytwarzanie emiterów światła na bazie InGaN ponieważ barwa świecenia diod LED i długość promieniowania laserów zależą nie tylko od nominalnego składu stopu, lecz związane są z dodatkowymi efektami występującymi w tych warstwach takich jak m. in. naprężenia czy skomplikowana struktura defektów i dyslokacji. Badania mające na celu określenie korelacji między parametrami procesów technologicznych, określenie roli stosowanych podłoży i sposobu ich przygotowania do procesu osadzania prowadzone są przez wiodące laboratoria świata. Tematyka przedstawionej rozprawy bezpośrednio dotyczy powyższych zagadnień związanych z mikrostrukturą warstw InGaN i dlatego uważam, że z punktu naukowego jest bardzo ona bardzo aktualna i ma bardzo duże znaczenie praktyczne. Potwierdzeniem tego stwierdzenia jest fakt, że w grudniu 2009 roku został opublikowany bardzo ważny manuskrypt pracy, uznanego w środowisku technologów i optoelektroników na całym świecie, prof. G.B. Strigfellowa pod znamienym tytułem „Microstructures produced during growth of InGaN alloys”.

Swoje rozważania, rezultaty badań eksperymentalnych i wyniki ich analizy Autor przedstawił na 132 stronach, dzieląc prace na trzy części – I część (38 stron), dotyczącą wprowadzeniu do zagadnień badawczych, II część (21 stron) przedstawiającą metody osadzania badanych struktur oraz metody eksperymentalne stosowane w pracy oraz III część (73 strony), w której przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań.

Autor dokonał szerokiej analizy stanu wiedzy dotyczącej zagadnień będących przedmiotem badań i sformułowanych celów cząstkowych. Odwołał się do 125 źródeł literaturowych, w tym 6 prac, w

których jest współautorem (w 4 pracach jest wymieniony jako pierwszy autor cytowanej pracy). Należy podkreślić, że znaczna część cytowanych źródeł dotyczy publikacji z ostatniego dziesięciolecia, chociaż znalazły się tam również prace opublikowane znacznie wcześniej istotne z punktu widzenia tematyki pracy. Analiza danych literaturowych, będąca wprowadzeniem do zagadnień badawczych została przedstawiona w części I pracy, w której przedstawiono zarys historii półprzewodnikowych emiterów światła, omówiono właściwości azotków III-ciej grupy układu okresowego, podstawowe obszary ich zastosowań, wybrane rozwiązania aplikacyjne wykorzystujące heterostrukтуры InGaN/GaN oraz ograniczenia technologii i zastosowań tych heterostruktur wynikające przede wszystkim z niekontrolowanego w pełni procesu wbudowywania się indu oraz jego przestrzennej segregacji w warstwach trójskładnikowych InGaN. Zostało to również wskazane przez autora jako aktualnie główne ograniczenie technologiczne stanowiące przedmiot badań w najważniejszych laboratoriach technologicznych na świecie. Należy jednocześnie podkreślić, że Autor analizując wyniki swoich prac eksperymentalnych w poszczególnych rozdziałach, poprzedza je szczegółową analizą danych literaturowych, co umożliwia odniesienie otrzymanych rezultatów badań do stanu wiedzy w dziedzinie badań i jednoznacznie pozwala ocenić wkład pracy autora pracy w rozwój wiedzy w tym obszarze. Wnioski z analizy danych literaturowych oraz przeprowadzonych, wszechstronnych prac technologicznych, zrealizowanych w laboratorium Instytutu Wysokich Ciśnień PAN, umożliwiły Autorowi postawienie celów szczegółowych rozprawy. Głównymi celami pracy było określenie przydatności metody wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej do badania przestrzennych fluktuacji składu chemicznego w warstwach InGaN i studniach kwantowych InGaN/GaN, zbadanie procesu relaksacji warstw InGaN osadzanych, technikami MOVPE i MBE, na podłożach homo- i heteroepitaksjalnych oraz zdefiniowanie grubości krytycznych tych warstw i potencjalnych mechanizmów relaksacji. Jednym z celów szczegółowych była również analiza wpływu odorientowania podłoża na proces wbudowywania się indu w rosnącą warstwę oraz zbadanie korelacji między zawartością i fluktuacją przestrzenną indu w studniach kwantowych.

Wyjaśnienie tych zagadnień ma podstawowe znaczenie dla projektowania procesu technologicznego osadzania warstw i heterostruktur, z zastosowaniem stopu InGaN oraz projektowania i wytwarzania struktur laserowych.

Część druga rozprawy to skrótowe przedstawienie przez mgr Marcina Kryśko zagadnień dotyczących wytwarzania warstw InGaN i heterostruktru InGaN/GaN technikami MOVPE i MBE oraz metod badawczych zastosowanych do charakteryzacji struktur epitaksjalnych testowych takich jak wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska, fotoluminescencja i katodoluminescencja. Największą uwagę poświęcił metodyce badań rentgenowskich ze względu na fakt, że ta metoda była podstawową metodą zastosowaną przez Autora.

W trzeciej części pracy Autor przedstawił wyniki prac eksperymentalnych, przeprowadził analizę otrzymanych wyników oraz zaproponował szereg oryginalnych wniosków oraz wskazówek praktycznych dla zespołów optymalizujących technologię osadzania wielowarstw epitaksjalnych InGaN. Ta część pracy stanowi samodzielny i oryginalny dorobek naukowy Autora. W rozdziale 10 Autor skoncentrował się na interpretacji krzywych dyfrakcyjnych. W swoich rozważaniach uwzględnia wpływ segregacji na intensywność pików krzywych dyfrakcyjnych i na szerokość pików krzywych dyfrakcyjnych, przy czym rozważania te mają zarówno charakter ilościowy jak i jakościowy. Ważnym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonej analizy jest stwierdzenie, że zmiana intensywności pików krzywej dyfrakcyjnej nie daje jednoznacznej informacji o segregacji indu w warstwie. Ta zależność ma bardziej złożony charakter i wymaga uwzględnienia przy określeniu stopnia segregacji wielu dodatkowych czynników związanych z procesem epitaksji, rodzajem i sposobem przygotowania podłoża do procesu osadzania. Autor przedstawił również autorski, uproszczony model pozwalający na oszacowanie skali przestrzennej fluktuacji zawartości indu na podstawie pomiaru szerokości krzywej dyfrakcyjnej, przy założeniu, że występuje tylko jedna skala fluktuacji.

W rozdziale 11 rozważane są zagadnienia dotyczące relaksacji warstw InGaN, osadzanych na podłożach GaN, i związek między tym procesem a generacją defektów. Analizowana jest również dynamika generacji defektów. Autor analizuje czynniki wpływające na wartość grubości krytycznej oraz proces relaksacji warstw. Wyznaczone zostały, dla wybranych technologii, zależności stopnia relaksacji od zawartości indu w stopie InGaN. Ważnym Jego stwierdzeniem jest fakt, że ze względu na znaczną ilość dyslokacji przechodzących w warstwach InGaN, osadzanych na szafirze, początek relaksacji obserwowany jest dla grubości znacznie mniejszych niż przedstawianych przez innych badaczy, co ma istotne znaczenie w przypadku badań właściwości bardzo cienkich warstw. Autor stwierdza również, że w przy osadzaniu InGaN na podłożach GaN osadzanych techniką HVPE możliwe jest osadzanie warstw o większych grubościach krytycznych, co jest niewątpliwie istotną zaletą tej metody. Mgr Marcin Kryśko zbadał również zależność między odorientowaniem podłoża i stopniem relaksacji warstw.

Wyniki badań prezentowane w rozdziale 12 należy uznać za bardzo ważne dla optymalizacji technologii studni kwantowych z warstwą czynną InGaN. Analizując efekt ciągłości składu Autor udowadnia, że wraz ze wzrostem grubości studni obserwowany jest wzrost zawartości w nich indu, przy czym efekt ten występuje wyraźniej przy mniejszych temperaturach osadzania, kiedy uzyskiwana jest większa zawartość indu w stopie i silniejsze naprężenia. Wyniki te zostały potwierdzone wynikami badań fotoluminescencji warstw. Rozdział 13 poświęcono badaniom wpływu stopnia odorientowania podłoża na mikrostrukturę warstw InGaN. Autor wykazał również eksperymentalnie mały wpływ dyslokacji niedopasowania na właściwości warstw InGaN. W rozdziale tym, na podstawie prac eksperymentalnych i szerokiej charakteryzacji wykonanych struktur epitaksjalnych, Mgr Marcin

Kryśko przedstawił wnioski istotne dla dalszego rozwoju technologii warstw InGaN. Jednoznacznie określił korelacje między morfologią i parametrami strukturalnymi stosowanych podłoży, a właściwościami otrzymywanych warstw InGaN. Stwierdza min., że wraz ze wzrostem odorientowania powierzchni podłoża od orientacji bazowej rośnie amplituda fluktuacji przestrzennej indu przy jednoczesnym zmniejszeniu jego zawartości w stopie. Stwierdza również, że jest to przyczyną zwiększenia szerokości połówkowej widma fotoluminescencji. Równocześnie zauważa, że na tarasach obserwowana jest większa zawartość indu niż na makrostopniach, co potwierdzono badaniami katodoluminescencji.

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych nie budzi zastrzeżeń. Autor wybierając tylko niektóre parametry procesu technologicznego (głównie temperaturę) oraz parametry stosowanych podłoży, takie jak ich rodzaj i orientacja, jasno sformułował postawione zadania i prawidłowo stosując zaproponowane metody badawcze, konsekwentnie określał interesujące technologów zależności. Przedstawione wyniki badań i wnioski będące rezultatem badań rozszerzają wiedzę na temat zależności mikrostruktury warstw InGaN oraz stopnia fluktuacji indu w tych warstwach. Poniższe uwagi dyskusyjne nie wpływają na moją ogólnie pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

Uwagi dyskusyjne

- Autor na str. 36 rozprawy sformułował cel pracy i cele szczegółowe. W przedstawionej formie redakcyjnej cel pracy jest mało precyzyjny i byłby niezrozumiały, gdyby nie występujące po nim cele szczegółowe. Cel szczegółowy oznaczony ii) jest również niefortunnie sformułowany i jest zrozumiały tylko dla osoby zajmującej się epitaksją.
- Jednym z ważniejszych problemów i jednocześnie trudnych w interpretacji właściwości heterostruktur z zastosowaniem azotków jest blokowa struktura warstw epitaksjalnych tych związków. Lateralny rozkład wielkości bloków, występowanie efektów na granicach tych bloków, trudności w określeniu korelacji między parametrami technologicznymi i krystalizacją blokowej struktury stwarzają określone trudności w pomiarach właściwości warstw i interpretacji wyników pomiarowych. Z własnych doświadczeń recenzenta wynika również, że blokowa struktura heteroepitaksjalnych warstw azotkowych determinuje właściwości elektryczne oraz wpływa na procesy generacyjne i absorpcyjne w heterostrukturach. Uważam, że z tego typu strukturą blokową będzie również silnie powiązane wbudowywanie i segregacja indu w warstwach epitaksjalnych InGaN. Autor zwraca uwagę na ten problem, mówiąc o ziarnistej budowie warstw epitaksjalnych, co nie jest określeniem typowo stosowanym w literaturze przedmiotu, a następnie w rozdziale 10, wspominając o autorskim programie zakłada wielkość bloków na poziomie 5 nm. Brak bardziej obszernej informacji i szczegółowego opisu opracowanego programu uniemożliwia recenzentowi odniesienie się do tego zagadnienia oraz

nie pozwala jednoznacznie ocenić uzyskanych wyników. Uważam, że problem blokowej struktury warstw, z którym bezpośrednio związana jest fluktuacja potencjału na powierzchni, jest istotnym zagadnieniem w badaniach niejednorodności wbudowywania indu.

- Uważam ponadto, że w przypadku analizy mikrostruktury InGaN w studniach kwantowych Autor pomija możliwy wpływ różnicy temperatur osadzania bariery i studni, która wynosi prawie 200 °C. Z badań technologii innych heterostruktur (np. InGaAs/GaAs) wynika, że w celu otrzymania najlepszych granic rozdziału bariera-studnia oraz ograniczenia do minimum rozdyfundowania indu w studni InGaAs optymalizuje się technologię nie tylko pod kątem obniżenia temperatury procesu osadzania tych warstw, ale również stosowania bardzo zbliżonych temperatur osadzania bariery i studni. Odpowiedzią na pytanie dotyczące wpływu tak dużej różnicy temperatur mogłoby być osadzenie studni InGaN w temperaturze ok. 720 °C i porównanie jej właściwości z właściwościami tej studni wygrzanej w temperaturze 900 °C w czasie porównywalnym z czasem osadzania bariery.
- Autor analizując efekt ciągłości składu studni kwantowych, osadzanych w różnych temperaturach, analizuje próbki otrzymane w procesach prowadzonych z zachowaniem identycznych parametrów procesu epitaksji. W tab. 12.1 i 12.4 zamieszcza informacje o czasie procesu epitaksji i grubości otrzymanych studni. Jeżeli z przedstawionych danych wyznaczymy szybkości osadzania to okazuje się, że w reaktorze nie ma w pełni powtarzalnych warunków krystalizacji, a różnica szybkości wzrostu dochodzi do 30%. Wzrost szybkości osadzania warstw może również wpływać na zawartość indu w badanych stopach.
- Uważam za błędne opisy rys. 13.2 i 13.3. Autor sugeruje, że przedstawiono na nich różnicę nachylenia warstw InGaN, w stosunku do warstw GaN osadzanych na szafirze, w funkcji tej wartości obliczonej z równania Nagai. W rzeczywistości ilustrują one związek między wartościami tego parametrów wyznaczonymi, dla poszczególnych warstw, eksperymentalnie i teoretycznie.

Uwagi redakcyjne

- Omawiając, w streszczeniu, część doświadczeń prowadzonych badań (str.2) autor stwierdza, że w rozdziale dotyczącym interpretacji krzywych rentgenowskich dla warstw InGaN proponowany zostanie model pozwalający na oszacowanie przestrzennej segregacji indu na podstawie szerokości piku (może krzywej???) w pomiarze dyfrakcji rentgenowskiej. Tymczasem na stronie 62 autor mówiąc o opracowanym, autorskim programie odsyła czytelnika do swojej publikacji oznaczonej w wykazie pod pozycją [86]. Moja uwaga w tym miejscu ma nie tylko charakter edytorski, ale ze względu na fakt, że opracowanie programu obliczeniowego jest ważnym osiągnięciem autora, prezentacja jego w pracy, przybliżenie założeń czy opis zasto-

sowanego algorytmu byłyby bardzo cenne. Opis ten można było np. zamieścić w dodatku do rozprawy.

- Autor nadużywa niektórych określeń czy stwierdzeń dla przedstawienia zmian różnych zjawisk czy procesów. Przykładem może być słowo **wzrost** używane w znaczeniu osadzanie, poszerzenie szerokości połówkowej, zwiększenie koncentracji, czy szybkości krystalizacji. Innym przykładem może być używanie określenia **wielostudnia, zamiast wielokrotna studnia (pięciostudnia), dezorientacja zamiast odorientowanie** lub nieprecyzyjne określenie „**naprężone do podłoża**”. Mając na uwadze poprawność przygotowania przyszłych prac naukowych, przekazałem Autorowi szczegółowe uwagi edytorskie dotyczące rozprawy doktorskiej.
- uważam, że w przedstawionej wielkości i formie w pracy nie powinien pojawić się rozdział 9 zatytułowany ‘Katodoluminescencja’. Powinien być on rozwinięty i przesunięty do dodatków

Stwierdzam, że autor w wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych wykazał, że segregacja przestrzenna indu w warstwach InGaN i strukturach o obniżonej wymiarowości jest silnie powiązana z parametrami prowadzenia procesu epitaksjalnego, wyborem podłoża i techniki osadzania, grubością osadzanych warstw i studni kwantowych oraz założonym składem stopu. Autor przedstawił podstawowe zależności między tymi parametrami a wielkością segregacji, zaproponował też metodykę wyznaczania skali segregacji. Otrzymane wyniki wykazywały dobrą zgodnością z wielkościami wyznaczonymi na podstawie rozważań teoretycznych. Tym samym Autor osiągnął proponowany cel rozprawy oraz rozwiązał przedstawione w rozprawie zadania szczegółowe. Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za dobrą.

Za szczególnie cenne uważam jego rozważania dotyczące grubości krytycznej warstw InGaN osadzanych technikami MOVPE i MBE, na podłożach homo- i heteroepitaksjalnych, mimo, że nie udało się jednoznacznie określić zależności między zawartością indu w warstwach InGaN i ich grubością krytyczną. Recenzent uważa, że zależność taką można spróbować jednoznacznie wyznaczyć tylko dla konkretnego stanowiska epitaksjalnego.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr Marcina Kryśko i pozytywną ocenę Jego rozprawy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie **sztuki mgr Marcin Kryśko spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej rozprawy.**

