

Prof. dr hab. Zbigniew R. Żytkiewicz
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Oddział Fizyki i Technologii Nanostruktur
Półprzewodników Szerokoprzerwowych
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46, Polska
TEL: (+48)(+22) 116 3363; FAX: (+48)(+22) 847 52 23

email: zytkie@ifpan.edu.pl; web site: info.ifpan.edu.pl/Dodatki/WordPress/mbe2en/

Warszawa, 9 maja 2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Romana Hrytsaka zatytułowanej
*Wpływ defektów punktowych na termiczną stabilność układu wielu studni
kwantowych InGaN/GaN*

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Romana Hrytsaka poświęcona jest zagadnieniom stabilności termicznej układu wielostudni kwantowych InGaN/GaN. Stabilność termiczna rozumiana jest jako zachowanie układu geometrycznego, składu chemicznego i struktury krystalograficznej układu polarnych wielostudni w procesach wysokotemperaturowych. To ważne zagadnienie gdyż procesy takie powszechnie stosowane są dla uzyskania efektywnej emisji optycznej pobudzanej elektrycznie, na przykład w diodach elektroluminescencyjnych i laserowych. Procesy wysokotemperaturowe o których mowa obejmują zarówno osadzanie kolejnych warstw struktury diody, w tym warstw AlGaIn, jak i termiczną aktywację akceptorów czy formowanie kontaktów elektrycznych. Odpowiednie temperatury procesów wynoszą około 1000°C w przypadku osadzania warstw AlGaIn techniką MOVPE, około 600°C dla aktywacji przewodnictwa typu p oraz 400°C przy formowaniu kontaktu elektrycznego. Czasy procesów mogą być rzędu od kilkadziesiąt minut do kilku godzin. Z praktycznego punktu widzenia niezwykle istotnym jest by wykrystalizowany wcześniej układ studni kwantowych przetrwał te operacje z jak najmniejszą degradacją. To z kolei wymaga zrozumienia mechanizmów determinujących stabilność termiczną układu studni GaN/InGaIn, a więc prowadzenia podstawowych prac badawczych jak ta przedstawiona w recenzowanej rozprawie. Dopiero w kolejnym kroku proponować można rozwiązania technologiczne zapobiegające rozpadowi studni InGaIn.

Praca doktorska mgr Hrytsaka ma charakter teoretyczny, zawiera wyłącznie obliczenia *ab initio* za pomocą metody funkcjonału gęstości przy użyciu programu Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA). Program ten jest stosowany z sukcesem od wielu lat do badań własności układów półprzewodników azotkowych przez

wielu badaczy, więc jego zastosowanie jest jak najbardziej uzasadnione. Używając programu SIESTA można uzyskać wyniki obliczeń *ab initio* dla układów składających się z kilkuset atomów w rozsądnym czasie, przy użyciu zasobów komputerowych centrów obliczeniowych w Polsce. Program jest używany do badań własności układów objętościowych, jak i układów periodycznych o obniżonej symetrii, takich jak defekty, dyslokacje czy studnie kwantowe jak również powierzchni ciał stałych. Do jego szczególnych zalet należy możliwość badania układów elektrycznie naładowanych, co jest cenne w przypadku badań defektów. Generalnie, wybór metody obliczeniowej i stosowanego programu jest więc wyborem dobrym.

Promotorami rozprawy są dr hab. Małgorzata Sznajder, profesor Uniwersytetu Rzeszowskiego oraz dr Paweł Kempisty z Instytutu Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie.

Struktura rozprawy

Rozprawa obejmuje 152 strony i jest podzielona na 7 rozdziałów i podsumowanie oraz rozdziału dodatkowego przedstawiającego dorobek autora.

Rozdział pierwszy to przegląd własności azotków galu i indu. Jest on krótki, zawiera jednak informacje o podstawowych własnościach tych półprzewodników, co jest niezbędne dla zrozumienia zagadnień badanych w rozprawie. Autor omawia raportowane w literaturze procesy dekompozycji termicznej struktur InGaN/GaN obserwowane w badaniach mikroskopowych i na tej podstawie definiuje problem badawczy. Rozdział drugi zawiera podstawowe omówienie metody obliczeniowej. Autor obszernie omawia zagadnienie wieloelektronowe dla obliczeń *ab initio* opisując hamiltonian układu, a następnie pokrótce przedstawia podstawy metody funkcjonału gęstości. Trzeci rozdział to omówienie defektów w objętościowych półprzewodnikach azotkowych. W zasadzie to jest połączenie prezentacji niektórych własności defektów i kontynuacja opisu metod obliczeniowych z zastosowaniem do defektów, głównie punktowych. W rozdziale tym omówione są również podstawowe mechanizmy dyfuzji defektów i zjawisko Kirkendalla związane z wakansyjnym mechanizmem dyfuzji. Autor stwierdza że podstawowym mechanizmem dyfuzji jest migracja spowodowana obecnością wakansji i definiuje dwa podstawowe typy procesu: A – migracja do najbliższego sąsiada w kolejnej warstwie atomowej, B – migracja w płaszczyźnie prostopadłej do osi *c*. Mechanizm A zawiera więc składową równoległą do osi *c*, podczas gdy nie ma jej w mechanizmie B. Oprócz tego są przedstawione definicje energii tworzenia defektów, oraz teoria stanu przejściowego jako podstawowy opis procesów

dyfuzji. Z kolei rozdział czwarty zawiera bardziej szczegółowy opis metod obliczeniowych w pakiecie SIESTA wykorzystywanych do rozwiązania problemu badawczego. Autor prezentuje typowe superkomórki stosowane do obliczeń wraz z wynikami testów energii tworzenia defektów w funkcji rozmiarów układów stosowanych do obliczeń. W ten sposób optymalizuje potrzebną moc obliczeniową przy zachowaniu wystarczającej dokładności obliczeń.

Kluczowymi dla rozprawy są rozdziały 5 – 7 przedstawiające wyniki obliczeń numerycznych wykonanych przez mgr. Hrytsaka. Ich szczegółowe omówienie przedstawione będzie w kolejnej części tej recenzji.

Rozprawę zamyka zwięzłe podsumowanie jej wyników oraz spis literatury składający się z 171 pozycji. W Dodatku przedstawiony jest dorobek naukowy autora obejmujący 6 publikacji związanych z rozprawą opublikowanych w renomowanych czasopismach o wysokim czynniku wpływu (impact factor). W trzech publikacjach mgr Hrytsak jest pierwszym autorem. Dodatkowo mgr Hrytsak jest współautorem dwóch innych prac, nie związanych tematycznie z rozprawą. Mgr Hrytsak wygłosił dwa referaty i przedstawił 17 posterów na konferencjach naukowych. Wynik publikacyjny mgr Hrytsaka jest zatem bardzo dobry.

Ocena merytoryczna wyników rozprawy

Rozdziały 5 – 7 przedstawiają rezultaty obliczeń numerycznych wykonanych przez mgr. Hrytsaka wraz z ich interpretacją.

Rozdział piąty zawiera wyniki dotyczące procesów dyfuzji w jednorodnych kryształach mieszanych InGa_N. Rozdział ten zawiera dwa zasadnicze wyniki: wysokości barier energetycznych dla procesów przejścia między węzłami sieci obliczone za pomocą metody „nudged elastic band” oraz rezultaty obliczeń fononowych w układach z defektami punktowymi. Rozdział kończy omówienie współczynników dyfuzji w mieszanych kryształach InGa_N. Wyniki dotyczące energii barier zawierają spis obliczonych energii tworzenia defektów punktowych w GaN i InN w różnych stanach ładunkowych dla układu „metal-rich” i „nitrogen-rich”. Autor pokazuje, że wartości energii tworzenia defektów typu wakansji są bardzo wysokie. Wyjątkiem są energie tworzenia wakansji w stanie ładunkowy 3+ zarówno w GaN jak i InN, które są na poziomie 0.1 eV. W kolejnym kroku Autor rozważa bariery energetyczne dla wakansyjnego mechanizmu dyfuzji zarówno dla przejścia typu A jak i typu B. Generalnie wartości tych barier są wysokie, przy czym okazują się być wyższe w InN. Rezultaty te są porównane z wynikami innych autorów i wykazują dobrą

zgodność. Autor pokazuje wyniki dla mechanizmu A dla składów 11% i 22% In, które są bardzo ważne technologicznie. Obliczenia wskazują na stosunkowo małą wrażliwość barier energetycznych na skład dla dyfuzji Ga podczas gdy dla In jest ona dużo wyższa. Bariery dla dyfuzji In są znacznie niższe. Kolejnym krokiem są obliczenia fononowe. Komplet uzyskanych rezultatów jest podsumowany w postaci zależności termicznej współczynników dyfuzji. Ogólna konkluzja rozdziału to stwierdzenie, że dyfuzja atomów Ga jest o wiele rzędów wielkości wolniejsza niż dyfuzja atomów In. Oznacza to że w strukturze studni InGaN/GaN oczekiwać należy dyfuzji atomów In do warstw GaN (barier) wraz z dyfuzją wakansji do studni InGaN. W rozdziale tym odczuwam pewien niedosyt związany z dyskusją otrzymanych wyników. Skoro Autor analizuje tworzenie defektów w układach „metal-rich” i „nitrogen-rich” to aż prosi się o krótkie odniesienie do technik MOVPE (warunki bogate w N) i MBE (warunki metal-rich). Pomijam różne temperatury wzrostu wykorzystywane w obu technikach, ale skomentowanie jedynie wpływu stosunku III/V na tworzenie defektów i jego konsekwencje byłoby cenne.

W rozdziale szóstym omawiane są zagadnienia migracji atomów na międzypowierzchni InGaN/GaN. Autor przedstawia międzypowierzchnię InN/GaN z wysokościami barier dla migracji wakansu azotu. Wyniki migracji są pokazane dla różnych naprężeń struktury. Okazuje się, że bariery dla struktury dopasowanej sieciowo do GaN są wyższe dla GaN, a niższe dla InN. Kolejno pokazane są modele wakansu Ga i In i ich energie w pobliżu międzypowierzchni. Wyniki te wskazują na duży wpływ naprężenia sieci na energie wakansów, podczas gdy energia bariery jest w zasadzie niezależna od naprężenia sieci. Wyniki te są uzupełnione o profile pasm wskazujące na brak offsetu w pasmie walencyjnym.

Następnie przedstawione są energie wakansów dla technologicznie ważnych koncentracji 12% i 25% In w studni InGaN. Energie wakansów azotowych są podane dla stanu ładunkowego 0 oraz 3+. Wartość energii dla położenia w węźle sieci otoczonym atomami Ga jest identyczna dla obydwu warstw dla obydwu stanów ładunkowych. Natomiast w przypadku otoczenia z atomem In, wartość ta jest niższa dla obydwu stanów ładunkowych o około 1.5 eV. Wartości barier maleją dla przypadku 25% In, jednak są one bardzo wysokie. W przypadku wakansów metali sytuacja okazuje się być bardziej skomplikowana. Rozważane są wakanse oraz wakanse w kompleksie z atomami podstawieniowymi. Ogólnie, bariery są niższe o około 0.4 – 0.8 eV, co powoduje że ich wartości są już istotne dla obciążenia termicznego struktury podczas procesów wzrostu górnych warstw AlGaIn, ale nie dla procesów wygrzewania akceptorów czy formowania kontaktów. Proces migracji neutralnych

wakansów Ga nie zależy od warstwy, jest stały z barierą rzędu 2.8 – 2.9 eV. Dlatego jest to proces mało istotny. Natomiast proces migracji neutralnych wakansji In ma barierę około 2.2 eV dla warstw o składach 12.5 % In oraz 25% In, i dlatego może prowadzić do rozmycia warstw studni. W przypadku naładowanych wakansji Ga i In bariery w GaN są na poziomie 2.4 eV, natomiast w przypadku warstw InGaN obniżają się do około 1.5 eV w przypadku 12.5% i 25% In, i dlatego powinny odgrywać istotną rolę w rozmywaniu studni.

Niejako podsumowaniem uzyskanych wcześniej wyników obliczeniowych jest rozdział 7, w którym podjęto próbę wyjaśnienia rozpadu studni InGaN z barierami GaN poprzez efekt Kirkendalla. Efekt ten, dla wakansyjnego mechanizmu dyfuzji metali, prowadzi do termicznego przesunięcia granicy dwóch metali w przypadku dużej różnicy współczynników dyfuzji składników. Tak właśnie jest w układzie InGaN/GaN, dla którego rachunki Autora rozprawy pokazały ogromną różnicę szybkości dyfuzji In i Ga. Rozważając strukturę studni/bariery InGaN/GaN zaproponowano, że nagromadzenie wakansów w obszarze InGaN prowadzi do powstania obszarów pustych mających postać metalicznego In oraz amorficznego materiału InGaN na granicy InGaN/GaN. Obszary takie obserwowane są eksperymentalnie, co zademonstrowano w rozprawie.

Uwagi redakcyjne

Układ rozprawy uważam za logiczny i spójny. Rozprawa prezentuje wysoki poziom językowy. Doceniam ten wysiłek, tym bardziej że jej Autor nie jest Polakiem. Błędy językowe są bardzo nieliczne, więc nie warto ich rozważać. Pojawiają się natomiast błędy i niejasności merytoryczne. Autor luźno traktuje pojęcie fazy. Przykładowo, na stronie 18 pisze on o separacji faz, a na stronie 131 o granicy faz mając na myśli granicę studni InGaN i bariery GaN. Należałoby wyjaśnić co autor uważa za fazę. Na stronie 45 (linia 2) autor pisze o „elektronach jądra atomowego”, a chyba powinno być „rdzenia atomowego”. Nie podoba mi się również podział obcych atomów na „substancję rozpuszczoną” i „zanieczyszczenia (domieszki)” w zależności od tego czy wprowadzane są do kryształu celowo lub nie (str. 49). Lepszą wydaje mi się nazwa domieszki intencjonalnej lub nieintencjonalnej.

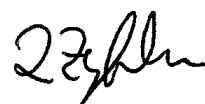
Mam uwagi do rysunków – niektóre z nich są źle zaprojektowane. Przykładowo, na rys.6.1 profile energii i schematy atomów nie są współmierne. Sprawia to kłopoty przy czytaniu. A wystarczyło rozciągnąć skalę poziomą w panelu (a) by była taka sama jak w panelu (b). Ta sama uwaga dotyczy rysunków 6.2, 6.4, 6.5, i kolejnych. Podobnie, na rysunkach 4.1 i 4.4 dobór skali pionowej utrudnia śledzenie zmienności energii formacji defektu w funkcji

rozmiaru supersieci. To drobne uchybienia, nie umniejszające wysokiej wartości całej rozprawy.

Podsumowanie

Podsumowując, w moim odczuciu recenzowana rozprawa doktorska „*Wpływ defektów punktowych na termiczną stabilność układu wielu studni kwantowych InGaN/GaN*” zawiera bogaty zestaw oryginalnych wyników naukowych wraz z ich interpretacją. Postawiony cel pracy oraz zadania szczegółowe zostały osiągnięte. Rozprawa wnosi znaczący wkład w zrozumienie procesów dyfuzji w układach InGaN/GaN.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Romana Hrytsaka spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora (art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, Dz. U. poz. 85 z późniejszymi zmianami). Rozprawę oceniam jednoznacznie pozytywnie i zwracam się do Rady Naukowej Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego o dopuszczenie mgr. Romana Hrytsaka do dalszych etapów postępowania doktorskiego.



Zbigniew R. Żytkiewicz