

Kraków, 15 stycznia 2016

Prof. dr hab. inż. Jan Dutkiewicz
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN
30-059 Kraków ul. Reymonta 25
j.dutkiewicz@imim.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Francesco Ivaldi pt. „*Structural and electronic properties of indium rich nitride nanostructures*”

Ocena oryginalności problematyki i poprawności założeń badawczych

W pierwszej części rozprawy podzielonej na 4 rozdziały autor zawarł wstęp i cel pracy, opis struktury i przemian fazowych w badanych materiałach, obecny stan wiedzy oraz metody przygotowania cienkich warstw próbek takimi metodami jak metody MBE oraz MOVPE. Stan zagadnienia jest przedstawiony na zaledwie 7 stronach tekstu w formie mocno skondensowanej jakkolwiek zawierającej aktualne odniesienia literaturowe, które pozwalają na zaznajomienie czytelnika z aktualnym stanem wiedzy na temat struktury i własności optycznych warstw azotków metali grupy III i ich roztworów. Autor przedstawił cel badań rozprawy jako fragment szerszych badań prowadzonych w ramach Projektu Europejskiego RAINBOW dotyczącego badań struktury i właściwości azotków metali grupy III i ich roztworów dla przyszłych zastosowań w optoelektronice, a w szczególności w laserach, czy diodach emitujących światło. Autor podkreśla istotę badań metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, w tym wysokorozdzielczej i analitycznej z zastosowaniem technik EDS i EELS dla określenia zmian lokalnej zawartości indu w nanostrukturach zawierających inne azotki metali grupy III-ciej, a w szczególności po zabiegach obróbki cieplnej, gdy zastosowanie tradycyjnych metod badawczych jak dyfrakcja rentgenowska, czy analiza fazowa GPA nie pozwalają na uzyskanie interesujących informacji. Autor zwraca uwagę na możliwość wystąpienia modulacji spinodalnych w obszarze roztworu GaN-InN gdzie w zakresie powyżej 50% indu występuje zakres niemieszalności. Ten typ przemiany fazowej występującej spontanicznie także w innych systemach metalicznych i ceramicznych może mieć

wpływ na wystąpienie zmian składu chemicznego w fazie stałej w układzie GaN-InN i zastosowanie subtelnych metod analizy składu chemicznego było jak najbardziej celowe. Autor wspomina o tworzeniu klasterów wzbogaconych w ind po obróbce cieplnej jak wynika z obserwacji TEM jednakże nie kojarzy tych efektów z wystąpieniem modulacji spinodalnych, co moim zdaniem może mieć miejsce, biorąc pod uwagę występowanie znacznego obszaru niemieszalności. W sumie autor dopuszcza zaistnienie tych efektów, znanych z literatury i starał się wyodrębnić strukturę pierwotną od tej zmodyfikowanej poprzez długotrwałą obserwację w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Jakkolwiek w rozprawie brakuje tezy pracy, to cel pracy przedstawiony w sposób nieco rozproszony w rozdziale pierwszym, jako wpływ technologii przygotowania cienkich warstw na strukturę, a w szczególności typ defektów i segregację składu chemicznego oraz wykazanie możliwości wyznaczenia lokalnej koncentracji indu w skali nanometrycznej na podstawie zaawansowanych metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej, jak określenie składu chemicznego z pomiaru odkształcenia sieci krystalicznej i prawa Vegarda, metodą EELS, czy EDS. W sumie metody badań można uznać za właściwie dobrane w stosunku do postawionego problemu i są ona niewątpliwie oryginalne jakkolwiek istnieją w literaturze prace dotyczące stosowania tych metod dla innych struktur warstwowych. Należy wziąć pod uwagę, że obserwacje prowadzono w warunkach szybkiej degradacji próbek w obszarze granic InGaN/GaN, gdzie w czasie obserwacji TEM i struktura ulegała przemianie pod wpływem promieniowania już po czasie kilkuset sekund. Autor przedstawił te trudności eksperymentalne w opisie części trzeciej. **Występowanie tak trudnych warunków eksperymentalnych zostało przez autora przezwyciężone i uzyskane wyniki stanowiły nowość w skali światowej, co zostało potwierdzone publikacjami w renomowanych czasopismach jak J. Phys. D, Semicond. Sci. Technol. lub J. Cryst. Growth. W sumie można uznać, że temat rozprawy został dobrany w sposób odpowiedni nie tylko z uwagi na planowane wyjaśnienie problemów zmian struktury cienkich warstw InGaN/GaN przygotowanych różnymi metodami i poddanych obróbce cieplnej, ale również pod względem zastosowanych unikalnych metod badawczych z zastosowaniem nowoczesnych metod wysokorozdzielczej i analitycznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwalającej na określenie subtelnych zmian struktury w nano-obszarach.**

Ocena merytoryczna rozprawy

Część eksperymentalną autor rozpoczyna od części IV, gdzie w Tabeli 3 zostały zebrane wszystkie parametry wytwarzania i obróbki próbek jak też metod badawczych stosowanych w ramach niniejszej rozprawy, co jest niewątpliwie pomocne przy czytaniu dalszych części pracy. Nieco mało uwagi autor poświęcił metodom przygotowania próbek do badań metodą mikroskopii elektronowej co może być istotne szczególnie przy próbkach wrażliwych na promieniowanie i utlenianie, a przygotowanie cienkich preparatów może zakłócić strukturę wyjściową.

W następnych rozdziałach autor przedstawia zasadnicze wyniki badań strukturalnych poczynając od badań powierzchni próbek A1-A4 InGaN/GaN uzyskanych metodą MBE, badanych metodami SEM i AFM w połączeniu z metodami dyfrakcji rentgenowskiej i badaniami metodami TEM, STEM, EELS, EDX przekrojów poprzecznych. Wyniki wskazują jednoznacznie na fluktuacje zawartości indu w studniach kwantowych tworzące się wskutek wyżarzania w temperaturach 880 - 975°C. Podobne badania przeprowadzono dla próbek wykonanych metodą MOCVD i potwierdzono tworzenie fluktuacji indu przy wyżarzaniu. W dalszej części autor przedstawia wyniki badań metodą straty energii elektronów dla próbek InGaN i InAlN, które poparte symulacjami za pomocą programu Wien2k pozwoliły na precyzyjne określenie lokalnej zawartości indu w próbkach In(Al,Ga)N, a także na określenie liniowej zależności zmiany energii plazmonów E_p od składu chemicznego. W następnych rozdziałach metody EELS, HRTEM, EDX i GPA zastosowano do określenia wpływu warstwy przykrywającej (capping layer) na strukturę studni kwantowych bogatych w ind. Autor wykazał się znajomością stosowanych technik mikroskopii elektronowej, które w połączeniu z metodą AFM i pomiarami intensywności fotoluminescencji pozwoliły na określenie zmian składu chemicznego, co pozwoliło na określenie wpływu pokryć GaN w podwyższonych temperaturach na strukturę studni kwantowych GaInN.

Do zasadniczych osiągnięć rozprawy można zaliczyć:

- Zbadanie zmian składu pierwiastkowego i szerokości studni kwantowych InGaN/GaN wytwarzanych różnymi metodami jak MBE oraz MOVPE oraz określenie wpływu procesów wyżarzania na zmiany strukturalne jak też ich skorelowanie z pomiarami intensywności fotoluminescencji.
- Wyjaśnienie przyczyn degradacji bogatych w ind studni kwantowych poprzez wzrost temperatury ich wytwarzania, co powoduje zmniejszenie ich grubości i spadek zawartości indu.

- Zbadanie wpływu temperatury osadzania warstw pokrywających GaN na fluktuacje składu chemicznego w studniach kwantowych InGaN, oraz wykazanie procesu desorpcji indu z obszaru studni przy przykrywaniu warstwą GaN w wysokiej temperaturze, a w 960°C stwierdzenie występowania wydzielen metalicznego indu.

Należy podkreślić, że powyższe obserwacje są istotne dla właściwej interpretacji widm fotoluminescencji, a w efekcie do zastosowania tego typu studni lub kropek kwantowych w przyrządach optoelektronicznych.

Przy czytaniu pracy natrafiłem na pewne trudności związane z polskim tłumaczeniem pewnych terminów jak „capping”, czy „undulations” i innych; w sumie brakuje streszczenia w języku polskim, co ułatwiłoby właściwe użycie pewnych terminów stosowanych w aspekcie interpretacji subtelnych zmian mikrostruktury w badanych warstwach. Jakkolwiek generalnie praca napisana jest w sposób logiczny i zrozumiały to pewne miejsca wymagają dodatkowych wyjaśnień:

Str.8 Przy omawianiu możliwości przemiany spinodalnej w stopach InGaN wynika, że powinna ona prowadzić do rozwarstwienia metastabilnego roztworu InGaN na InN i ubogi w ind GaInN. Problem ten nie był jednak później dyskutowany przy omawianiu wyników badań i rodzi się pytanie dlaczego?

Str.52 W obrębie mikrostruktury HR STEM na rys.20, w obszarze wzbogaconym w ind zauważyć można, iż intensywność co drugiej płaszczyzny 0001 jest wyraźnie wyższa, co może świadczyć o pewnym uporządkowaniu w tym obszarze. Efekt ten nie został wyjaśniony lub skomentowany.

Str.61-66 Wielkość parametru E_p przy symulacji widm EELS wykazuje dość duże rozbieżności dla InN. Jakkolwiek zmiany parametru E_p wyznaczonego na drodze eksperymentalnej i obliczone za pomocą programu Wien2k wykazują dobrą zgodność, to występują dość duże różnice w stosunku do wcześniejszych wyników Keasta i in. Jak można to wytłumaczyć?

Str.76 Kontrast pasmowy na rys.40 nie został wyjaśniony, czy pochodzi od periodyczności naprężeń, czy rozmieszczenia defektów? Wykazuje on pewną periodyczność i kierunkowość, co może sugerować udział modulacji spinodalnych. Wydaje mi się, że można by się pokusić o bardziej rozbudowaną interpretację.

Str.91-92 Kontrast od błędów ułożenia nie został szerzej wyjaśniony; czy chodzi o periodyczne błędy prowadzące do powstania c-GaN, wówczas byłby to raczej kontrast od cząstek drugiej fazy. Ponadto w opisie rys.53c, mikrostruktury w ciemnym polu, podano iż została wykonana przy użyciu refleksu c-GaN 0002, lecz jest to refleks od fazy heksagonalnej, chodzi więc raczej o refleks od fazy regularnej, czyli odpowiednio 111. Na stronie 92 podano natomiast iż rozkład c-GaN przedstawiono za pomocą refleksu 422 tej fazy, nie jest to jednak refleks odpowiadający 0002 fazy heksagonalnej. Te niejasności powinny zostać wyjaśnione.

Wniosek końcowy

Powyższe uwagi dotyczą w większości szczegółowej interpretacji dyfrakcji lub mikrostruktur, czy też związku z przemianą spinodalną i nie mają wpływu na zasadnicze wyniki badań i ich interpretację, które stanowią cenny wkład do wiedzy z zakresu struktury azotków grupy III i ich własności optoelektronicznych, o czym świadczą istniejące cytowania już opublikowanych wyników. Zakres badań przewidzianych do przeprowadzenia w recenzowanej rozprawie obejmował zagadnienia, które są jak najbardziej interesujące dla środowiska naukowego zajmującego się materiałami i strukturami III-N, gdzie istniał szereg niejasności w szczególności dotyczących mikrostruktury i segregacji pierwiastków w skali atomowej. **Analiza przedstawionych rezultatów pozwala na stwierdzenie, że postawione na początku pracy cele zostały zrealizowane w całkowicie wystarczającym stopniu. Z tego względu uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr Francesco Ivaldi spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych dla uzyskania tytułu doktora, w związku z czym stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Francesco Ivaldi do publicznej obrony niniejszej rozprawy.**


Jan Dutkiewicz