Recenzja pracy doktorskiej Wojciecha Olszewskiego pt „Influence of arsenic on band structure and optical properties of GaN layers grown epitaxially”.

Wstęp

Praca doktorska Wojciecha Olszewskiego dotyczy ciekawego materiału GaAsN. Autor dokonał szeregu interesujących eksperymentów, które były podstawą 14 publikacji, w tym jednej z Doktorantem jako pierwszym autorem. Tematyka pracy i dostępność do aparatury technologiczno-analitycznej mogły zaowocować wynikami zasługującymi na wyróżnienie. Niestety, Doktorant szansy nie wykorzystał i praca doktorska jest zaledwie akceptowalna. Najważniejszym zarzutem do pracy jest brak pomiarów własności GaN (bez arsenu) hodowanego w zakresie temperatur 640-740°C. W tym zakresie temperatur hodowane były próbki GaAsN, dla których punktem odniesienia powinien być GaN hodowany w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia, a nie w temperaturze o ponad 200 stopni wyższej. Bez wyników dla GaN-u, czytelnik pracy nie może wywnioskować, czy dane własności GaAsN-u wynikają z niskiej temperatury wzrostu, czy z powodu wbudowywania się arsenu.

Poniżej przedstawione są mocne i słabe strony pracy.

Mocne strony Pracy

1) Wybór tematyki pracy.

Warstwy GaAsN są bardzo ciekawym materiałem półprzewodnikowym, stosunkowo słabo wcześniej zbadanym, co wynikało m.in. z niechęci eksperymentatorów zajmujących się GaNem do używania prekursora arsenu,który może spowodować trwałe zanieczyszczenie reaktora MOVPE (metalorganic chemical vapour phase epitaxy).

2) Określenie wpływu temperatury wzrostu na wbudowywanie się arsenu do GaN.

Pokazano, iż wbudowywanie się arsenu obniża się wraz ze wzrostem temperatury wzrostu. Obniżając ją do ok. 640 stopni udało się uzyskać zawartość arsenu powyżej 7%, co jest sukcesem na miarę światową. Niestety, poniżej tej temperatury, amoniak (źródło azotu) rozkłada się bardzo słabo i powstaje wówczas polikrystaliczny GaAs.

3) Określenie wpływu przepływu amoniaku i ciśnienia na wbudowywanie się arsenu.

Zwiększając przepływ amoniaku lub/i ciśnienia można zwiększyć inkorporację arsenu, szczególnie w niskich temperaturach, w których dekompozycja amoniaku jest mała.

4) Umożliwienie zbadania struktury pasmowej warstw GaAsN o zawartości As do ok. 7%.

Wyhodowane przez Doktoranta warstwy umożliwiły przeprowadzenie ciekawych badań za pomocą UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) i optycznej absorbcji. Wyniki eksperymentalne zostały porównane z obliczeniami teoretycznymi Badania te jednak były wykonywane przez Współpracowników Doktoranta, a w publikacjach na ten temat Doktorant jest tylko jednym ze współautorów. Dlatego bardziej adekwatnym tytułem pracy doktorskiej byłby: „Influence of arsenic on MOVPE-grown GaN”.

5) Zbadanie wbudowywania się węgla w czasie wzrostu GaAsN.

Węgiel jest niezwykle istotnym zanieczyszczeniem w technologiach azotkowych i trudnym do wyeliminowania ze względu na obecność związków metaloorganicznych. W pracy pokazano, że przy obecności arsenu i niskich temperaturach wzrostu, koncentracja węgla jest 10 razy wyższa niż w standardowym GaNie (hodowanym chyba w wysokiej temperaturze).

6) Zbadanie gęstości dyslokacji i gęstości wakansów galowych w próbkach GaAsN.

Przy zwiększaniu koncentracji As zaobserwowano zwiększenie się zarówno gęstości dyslokacji, jak i wakansów galowych.

Krytyczne uwagi na temat wykonanych badań

1) Opis wzrostu warstw GaAsN jest bardzo lakoniczny i nie do końca zrozumiały. Cytuję z pisownią oryginalną:
   „Pyrometrically measured surface temperatures of the sample were between 630°C and 775°C depending on the process. TMGa flow was reduces over 2 times and ammonia flow was wither low at 1600 sccm or high at 3600 sccm depending on the sample series. GaNAs layers were grown for 400 s to 800 s".
   Tego rodzaju opis (pomijając błędy językowe) nie pozwala na stwierdzenie, jaki był przepływ TMGa przy dużym, a jaki przy małym przepływie amoniaku. Jest to kwestia kluczowa dla zrozumienia, jak amoniak wpływa na wbudowywanie się arsenu. W pracy bardzo brakuje zbiorczej tabeli dla wszystkich próbek, w której byłyby podane wszystkie parametry wzrostu: temperatura, ciśnienie, przepływ TMGa, TMAs, NH_3, czas wzrostu. Brakuje także informacji, czy gazem nośnym był N_2, czy H_2, co także bardzo istotnie wpływa na własności rosnących warstw.
2) Na rysunku 3.4 pokazana jest prędkość wzrostu warstwy GaAsN (nie podane składy chemiczne), z którego wynika, że prędkość wzrostu jest mniejsza w niskich temperaturach dla większego przepływu amoniaku. Jest to niezrozumiałe (bo amoniak słabo się rozkłada w niskich temperaturach), chyba że dla próbek o dużym i małym przepływie amoniaku był inny przepływ TMGa. Wyniki są podane dla GaAsN, podczas gdy punktem wyjściowym powinien być GaN. Na rysunku 3.4, punkty odpowiadają różnym koncentracjom wbudowanego arsenu, więc czytelnik nie może zrozumieć, co wpływa na prędkość wzrostu: temperatura, przepływ amoniaku, czy wbudowywanie się arsenu.
3) Na rysunku 4.3, a także w tabeli 4.1 podane są zawartości As w warstwach GaAsN wyliczone z krzywych dyfrakcji rentgenowskiej. Niestety, nie ma w pracy przedstawionej procedury, w jaki sposób jest to robione. Prawo Vegarda dla związku potrójnego jest łatwe do zastosowania w sytuacji, kiedy oba związki binarne mają taką samą strukturę krystaliczną. W przypadku GaAs jest to struktura kubiczna blendy cynkowej, a GaNu struktura wurcytu. Można przybliżone prawo Vegarda ustalić dla GaAsN biorąc parametry sieciowe GaNu kubicznego, ale wymaga to dobrego opisania, a tego w pracy nie ma.
4) W tabeli 4.1 pokazane są wyniki dotyczące składów warstw GaAsN zmierzonych metodą SIMS i dyfrakcji rentgenowskiej. W przypadku dwóch próbek HA (duży przepływ amoniaku) zgodność wyników z obu metod jest zadowalająca. W przypadku

próbek LA takiej zgodności nie ma i nie ma w pracy wyjaśnienia, co mogło być przyczyną rozbieżności. Generalnie, wyniki SIMS powinny pokazywać większe koncentracje arsenu, ponieważ w metodzie tej nie odróżnia się arsenu w pozycjach azotu i w pozycjach galu (antisites). Eksperyment pokazuje wynik odwrotny- w metodzie SIMS koncentracje arsenu są mniejsze.

5) Rysunek 4.15 przedstawia niezwykle ważną zależność koncentracji węgla zwiększającą się dla próbek o większej zawartości arsenu. Niestety, nie ma porównania z GaNem hodowanym w niskich temperaturach. Najprawdopodobniej czynnikiem dominującym jest tu temperatura, a nie wbudowywany arsen, jednak rysunek sugeruje co innego.
6) Doktorant używa określenia „rocking curve" na dyfrakcyjny skan omega przy pewnym kątowym ustawieniu licznika wraz z analizatorem. Nie jest to określenie prawidłowe. „Rocking curve" jest to krzywa zmierzona przy liczniku szeroko otwartym bez analizatora.
7) W rozdziale 4.1 podane są wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej. Na wielu krzywych widać oscylacje, z periodu których łatwo można obliczyć grubość warstw. Warto było tak zmierzone grubości skonfrontować z pomiarami grubości w innych metodach, bo nie zawsze wyniki są identyczne. Dodatkowo, w dyfrakcji istotne jest nie tylko położenie i szerokość połówkowa krzywych, ale i ich intensywność. Intensywność ta powinna być porównana z symulacjami łatwymi do wykonania przy użyciu komercyjnych programów.
8) Na rysunkach 5.4 i 5.5 pozycję VBM na widmach XPS znajduje się poprzez przybliżenie zbocza z prawej strony prostą i przecięcie jej z osią x. W pracy nie wyjaśniono, dlaczego taka procedura jest poprawna, a nie np. przybliżenie krzywych jakąś funkcją metematyczną.
9) Na stronie 80 podane są gęstości dyslokacji dla kilku wybranych próbek mierzonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Gęstości podane w tabelce są znacznie mniejsze niż na rysunku.
10) Na rysunku 6.2 pokazany jest wzrost gęstości defektów punktowych (wakansów galowych i ich kompleksów) wraz ze wzrostem zawartości arsenu w próbkach GaAsN. Także w tym przypadku brakuje bardzo porównania z samym GaNem wzrastanym w tych samych temperaturach. Najczęściej ilość wakansów galowych wzrasta wraz temperaturą wzrostu, ale nie jest to zjawisko uniwersalne.

Krytyczne uwagi na temat napisanej pracy

1) W pracy jest bardzo duża ilość błędów ortograficznych i gramatycznych. Jest to całkowicie niezrozumiałe w dobie komputerowej korekty tekstów. Kilka przykładów:
   „It is however requires to calibrate…"
   "The most surprising factor tough is showerhead reflectivity."
   "Even tough those layers had distinctive peaks…"
2) We wstępie jest rozdział 1.2.1 tłumaczący różnicę między przerwą energetyczną prostą i skośną. Informacja ta jest całkowicie zbędna. Natomiast ważna referencja [97] (K.M. Yu et al.) jest zaledwie wspomniana przy końcu. Większość wyników z tej pracy powinna się znaleźć we wstępie. Na przykład, rysunek 8 w tej pracy przedstawia „Composition dependence of the conduction band minimum and the valence band

maximum energies for $GaN_{1-x}As_x$ alloys as measured by XAS and SXE." Rysunek ten powinien zostać skonfrontowany z Rysunkiem 5.9 z pracy. W pracy Yu są pokazywane monokrystaliczne warstwy GaAsN hodowane metodą MBE zawierające do 17% arsenu. Szkoda, że w pracy Doktoranta nie znalazło się porównanie metody MOVPE i MBE.

3) We wstępie także nie ma informacji o wcześniejszej pracy doktorskiej pani Pauliny Ciechanowicz „Arsen w epitaksji GaN – modyfikacja właściwości materiału oraz przełączanie modu wzrostu". W pracy Doktoranta nie ma żadnych powtórzeń eksperymentów, natomiast wnioski z pracy p. Ciechanowicz są ciekawe i szkoda, że nie znalazły się we wstępie recenzowanej pracy, co pokazywałoby ciągłość i rozwój badań prowadzonych pod kierunkiem profesora Hommel'a.
4) W pracy zostało wyhodowanych i scharakteryzowanych ponad 20 próbek, co jest ilością całkowicie wystarczającą, jednak zagęszczenie punktów między 640 a 740°C mogłoby być mniejsze, a w zamian mogłyby być wyhodowane warstwy, na przykład, z różnym przepływem TMAs.
5) Niezrozumiałe jest wydzielanie rozdziału 6 „Supplementary Characterization Methods", opisujące gęstość dyslokacji w próbkach mierzona metodą XRD oraz gęstość wakansów galowych mierzonych metodą PAS (positron annihilation spectroscopy). Wyniki są ciekawe i powinny się znaleźć w głównej części pracy.
6) W pracy jest szereg informacji, które są mylące, albo nieprawdziwe. Kilka przykładów:
   - na Rysunku 1.5 mylony jest parametr sieciowy a dla struktury kubicznej i heksagonalnej.
   - na str. 11 jest zdanie: *„…16% mismatch between GaN and sapphire leads to significant compressive strain on GaN".* GaN rośnie na szafirze mając "tensile strain", a dopiero podczas chłodzenia powstaje „compressive strain" spowodowany różnicą w rozszerzalności termicznej, a nie 16-toprocentowym niedopasowaniem sieciowym.
   - na str. 12 jest zdanie: „*thermal strain on the GaN layer might lead to rapid relaxation in form of visible cracks*". Jako ilustracja pokazane są pęknięcia w AlGaN na GaN, które powstają na skutek mniejszych parametrów sieci AlGaN, i nie mają nic wspólnego z naprężeniem termicznym.
   - na str. 33 jest zdanie: „*Ammonia however stops decomposing efficiently in higher temperatures- over 600°C."* Jest to ewidentna pomyłka.

Niezależnie od powyższych uwag krytycznych, uważam, że praca mgr Wojciecha Olszewskiego spełnia zwyczajowe wymogi stawiane przed pracami doktorskimi i wnoszę o dalsze kroki zmierzające do nadania Doktorantowi stopnia doktora.

Warszawa 10 lipca 2025 Recenzent Michał Leszczyński