Prof. dr hab. Krzysztof Rogacki
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polskiej Akademii Nauk, Wrocław

Wrocław, 15.07.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Wojciecha Olszewskiego zatytułowanej:

Influence of arsenic on band structure and optical properties of GaN layers grown epitaxially

(Wpływ inkorporacji arsenu na strukturę pasmową i własności optyczne warstw GaN hodowanych epitaksjalnie)

Recenzowana rozprawa dotyczy prac prowadzonych pod kierunkiem wybitnego specjalisty w zakresie różnych epitaksjalnych form materii, w tym związków typu III-V, Prof. Detlefa Hommla, przy współudziale promotora pomocniczego dr. Rafała Szukiewicza, w czasie studiów w Kolegium Doktorskim Fizyki i Astronomii działającym w ramach Szkoły Doktorskiej Uniwersytetu Wrocławskiego. Prace eksperymentalne prowadzono głównie w będącym częścią Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytucie naukowo-badawczym PORT we Wrocławiu, a obliczenia struktury pasmowej w Katedrze Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych Politechniki Wrocławskiej.

Recenzję rozprawy przygotowałem zgodnie z zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej koncentrując się na ocenie wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie, wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez tę osobę oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Przedmiotem rozprawy jest wyznaczenie warunków otrzymywania oraz zbadanie wybranych właściwości strukturalnych (skład, jednorodność, poziom czystości, stan powierzchni) i struktury pasmowej (położenie i właściwości pasm, nowe stany energetyczne) syntetyzowanego metodą epitaksji metaloorganicznej z fazy gazowej GaN domieszkowanego As, co w efekcie rozszerza wiedzę na prognozowanie zmian struktury pasmowej materiałów półprzewodnikowych typu III-V, czyli związków chemicznych pierwiastków z grup 13 i 15 układu okresowego. Jak wiemy, materiały te są szeroko stosowane w elektronice i optoelektronice (np. lasery, ogniwa słoneczne, jak i pozyskiwanie, gromadzenie i przesyłanie informacji) ze względu na ich unikalne właściwości, takie jak odpowiednia przerwa energetyczna i stosunkowo szerokie możliwości kształtowania parametrów elektrycznych. I tu chciałbym od razu zaznaczyć, że prowadzone przez doktoranta badania doprowadziły do otrzymania epitaksjalnego związku GaNAs o niespotykanej dotąd ilości wprowadzonego As, wynoszącej ponad 7%, o czym poinformowano w artykule w Crystal Growth & Design (IF=3.4), gdzie mgr Wojciech Olszewski jest wśród autorów na pierwszym miejscu.

Rozprawa napisana jest jasnym językiem, posiada przejrzystą, logiczną strukturę i zawiera materiał dobrze udokumentowany cytowaniami odpowiedniej literatury, zarówno w odniesieniu do informacji wstępnych, przeprowadzonych badań, jak i analizy oraz dyskusji

wyników. Rozprawa zawiera szczegółowy spis treści, listy rysunków i używanych skrótów. I tu drobna uwaga: wygodniejszy w użyciu jest raczej spis alfabetyczny, a nie chronologiczny, jak proponuje autor. Niewątpliwą zaleta pracy jest jej zwarta budowa, bez zbędnych opisów, co pozwala na możliwie maksymalne przyswojenie przedstawionych wyników i ułatwia skupienie uwagi na najważniejszych rezultatach i wnioskach. Doktorant zwięźle przedstawia ogólne zagadnienia zawiązane z materiałami typu III-N (9 stron), opisuje metodę otrzymywania epitaksjalnych warstw związków metaloorganicznych z fazy gazowej (9 stron) oraz metody ich charakteryzacji (11 stron), włączając dyfrakcję rentgenowską o wysokiej rozdzielczości, mikroskopię sił atomowych, skaningową mikroskopię elektronową, skaningową transmisyjną mikroskopię elektronową oraz spektrometrię mas jonów wtórnych. Rzetelna wiedza doktoranta w obszarze tematów związanych z pracą doktorską manifestuje się również w kolejnych rozdziałach rozprawy, gdzie przedstawiane i dyskutowane są otrzymane wyniki. Wiedza ta dotyczy zarówno syntezy jak i analizy charakterystyk strukturalnych i pasmowych badanych materiałów typu III-V. Oceniając sposób prezentowania wyników oraz merytoryczny poziom przedstawianych analiz i formułowanych wniosków z przekonaniem stwierdzam, że doktorant posiada ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauk fizycznych.

Przejdę teraz do omówienia osiągnięć naukowych doktoranta. Pan mgr Wojciech Olszewski postawił sobie wysoce ambitny, jasno sformułowany cel pracy doktorskiej: opracowanie niezawodnej metody hodowli techniką MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy, czyli „epitaksji metaloorganicznej z fazy gazowej") epitaksjalnych warstw GaNAs o jakości wystarczającej do budowy urządzeń optoelektronicznych oraz wskazanie metody generowania zmian właściwości elektronicznych nieosiągalnych w przypadku innych stopów typu III-V. Aby osiągnąć ten cel, sformułował kilka pytań, które pozwoliły mu na wyznaczenie zadań badawczych prowadzących do osiągnięcia założonego celu. Oto te pytania w moim przekładzie:

1. Czy możliwe jest w pełni kontrolowane wprowadzanie As do GaN w procesie MOVPE?
2. W jaki sposób wprowadzony As zmienia strukturę pasmową GaN?
3. Jaki jest limit zawartości As w stopie GaNAs otrzymanym metodą MOVPE?
4. Jakie możliwe zastosowania GaNAs jako materiału elektronicznego i optoelektronicznego wynikają z jego zmodyfikowanej struktury pasmowej?

Odpowiedzi na pytania 1-3 wymagają rozwiązania oryginalnych problemów naukowych i moim zdaniem są zarazem najważniejszymi osiągnięciami pracy. Realizacja punktów 1-3 udała się w pełni, natomiast odpowiedź *explicite* na pytanie 4 została właściwie pominięta. Jak rozumiem tematem wykorzystania otrzymanych wyników autor zajmie się w kolejnych pracach, co zapowiada jednym zdaniem w rozdziale (właściwie akapicie) 7.3 „Przyszłe badania i możliwe zastosowania GaNAs".

Optymalizując warunki wzrostu epitaksjalnych warstw GaNAs doktorant pokonał szereg trudności związanych z często sprzecznymi kierunkami zmian parametrów syntezy prowadzących do otrzymania warstw o wysokiej jakości zawierających znaczne ilości As. I tak,

na przykład, załamanie epitaksjalnego wzrostu w niższych temperaturach i hipoteza niedoboru amoniaku (NH_3), jako jego przyczyny, doprowadziły do pomysłu prowadzenia wzrostu warstw w warunkach wyższego stosunku N/Ga. Oznaczało to zwiększenie zmniejszonej w niższych temperaturach efektywności rozkładu NH_3, co uzyskano poprzez wprowadzenie do układu zwiększonej ilości tego związku. Zaproponowana zmiana w mieszance molowej prekursorów gazowych w reaktorze MOVPE faktycznie spowodowała obniżenie minimalnej temperatury, w której rosną próbki krystaliczne, skutecznie poszerzając korzystne dla syntezy epitaksjalnych warstw GaNAs okno temperaturowe. Zatem okazało się, że wbrew prostej intuicji, zwiększenie ilości N w reaktorze pozwoliło na uzyskanie wyższej zawartości As w warstwach przy zachowaniu wysokiej ich jakości.

Epitaksjalne warstwy GaNAs zawierające do 7.6% As zostały scharakteryzowane za pomocą szerokiego wachlarza technik mikroskopowo-spektroskopowych. Zbadano ich skład, jakość krystaliczną, morfologię powierzchni, profile głębokości i gęstość dyslokacji. Wiedza uzyskana dzięki tym metodom została wykorzystana do ulepszenia i optymalizacji dalszych wzrostów. Miedzy innymi, wyznaczono praktyczne granice tzw. okna temperaturowego oraz określono wpływ stosunku N/Ga i ciśnienia w reaktorze na właściwości wytwarzanych warstw, a także spróbowano prognozować składy GaNAs możliwe do otrzymania w danych warunkach.

Charakterystykę GaNAs przeprowadzono za pomocą technik, które tu wymienię:

- Wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska: pozwoliła stwierdzić wysoką jakość krystaliczną warstw GaNAs oraz wysoką, dotąd niespotykaną, zawartość w nich As;
- Mikroskopia sił atomowych (AFM): umożliwiła zbadanie morfologii powierzchni i przeprowadzenie analizy chropowatości warstw GaNAs;
- Skaningowa mikroskopia elektronowa: potwierdziła wyniki otrzymane za pomocą AFM i pozwoliła na wykrycie charakterystycznych cech powierzchni warstw GaNAs otrzymanych w niskich temperaturach;
- Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa: potwierdziła wysoką jakość wysoko-temperaturowych warstw GaNAs i umożliwiła identyfikację materiału polikrystalicznego, powstającego w temperaturach niższych, jako GaAs; pozwoliła na wyznaczenie tzw. okna temperaturowego dla wzrostu GaNAs, poza którym warunki wzrostu warstwy zmieniają się na niekorzystne;
- Spektrometria mas jonów wtórnych: do pewnego stopnia (problemy z kalibracją) potwierdziła wyniki otrzymane za pomocą Wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej dotyczące frakcji As w GaNAs, szczególnie jego wysokiej, przekraczającej 7% zawartości; pozwoliła na zbadanie poziomu zanieczyszczenia warstw GaNAs węglem.

Ogólnie w badaniach tych wykazano wysoką jakość krystaliczną i morfologiczną warstw GaNAs otrzymywanych w odpowiednich, dobrze określonych warunkach. Przedstawiono też pewne fakty dotyczące mechaniki wzrostu tych warstw, co stanowi ważny wkład do wiedzy na temat projektowania nowych materiałów o podobnej strukturze.

Epitaksjalne warstwy GaNAs badano również za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS), spektroskopii fotoelektronów w ultrafiolecie (UPS) i spektroskopii

absorpcyjnej w celu określenia ich struktury pasmowej w zależności od ilości wprowadzonego As. Dane eksperymentalne porównano z obliczeniami przeprowadzonymi w ramach modelu nieprzecinających się pasm (BAC) i teorii funkcjonału gęstości (DFT). W przeciwieństwie do wielu innych trój- lub czteroskładnikowych związków typu III-V, struktura pasmowa GaNAs zmienia się wraz ze składem w sposób dość złożony. Pomijając tu szczegóły tych zmian należy stwierdzić dużą zgodność wyników eksperymentalnych i teoretycznych (Rys. 5.9), które pokazały nieznaczne zmiany struktury elektronowej w paśmie przewodnictwa, natomiast znaczące w paśmie walencyjnym i w obszarze przerwy energetycznej. W obszarze przerwy pojawiają się nowe stany stwarzające możliwości znacznej modyfikacji (zaawansowanej inżynierii jak chce autor) struktury pasmowej GaN wywołanej podstawieniem As. Pokazuje to szczególną naturę związku GaNAs w porównaniu z innymi znanymi materiałami typu III-V (np. InGaN, AlGaN czy InGaAs), dla których struktura elektronowa zmienia się znacząco wraz ze zmianą składu stopu w całym obszarze przerwy energetycznej.

Wyniki badań bezpośrednio związanych z prezentowaną rozprawą opublikowano w 4 artykułach w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, takich jak Crystal Growth & Design (IF=3.4), Physical Review Applied (4.4), Journal of Alloys and Compounds (6.3) oraz Vacuum (3.9), gdzie wśród współautorów doktorant jest na pierwszym, szóstym i dwa razy na czwartym miejscu. O pracy, która przedstawia główne osiągnięcie autora, już wspominałem. Otrzymano w niej epitaksjalne warstwy związku GaNAs, który jest ważny z uwagi na inżynierię pasma walencyjnego GaN, ale jest trudny do uzyskania w postaci epitaksjalnych warstw z uwagi na różnice optymalnych temperatur wzrostu GaN i GaAs. W pracy prezentowano rezultaty wzrostu oraz kompleksowej analizy wybranych właściwości GaNAs, co zostało już omówione.

Wyniki ściśle związane z tematem rozprawy doktorant prezentował również na 4 konferencjach międzynarodowych (1 prezentacja ustna i 3 plakaty) i 2 krajowych (prezentacje ustne). Przedstawione materiały publikacyjne świadczą o inspirującej, czasami i wiodącej roli doktoranta w badaniach, na podstawie których otrzymano prezentowane rezultaty. Najczęściej uczestniczył on w pomiarach wykonywanych przez specjalistów obsługujących daną aparaturę, po czym opracowywał wyniki i przeprowadzał ich szczegółową analizę.

Prezentowane w pracach wyniki stanowią niewątpliwy wkład w rozwój wiedzy na temat omawianych zagadnień oraz świadczą o naukowej atrakcyjności i aktualności podjętej w ramach doktoratu tematyki. Mimo niedawnego opublikowania (lata 2020-2025), prace te były już cytowane. I tak, praca z 2024 r, gdzie doktorant wśród współautorów jest na pierwszym miejscu, była cytowana kilka razy, a praca z 2020 r. ponad 30 razy. Należałoby tu jeszcze dodać, że doktorant jest współautorem łącznie 14 artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, co świadczy o jego dużym zaangażowania w prace naukowo-badawcze środowiska. Jak wynika z tych publikacji, doktorant w ciągu ostatnich 6 lat zdobywał doświadczenie uczestnicząc, w różnym stopniu, przede wszystkim jako twórca wysokiej jakości materiałów, w szeroko prowadzonych, zaawansowanych badaniach nad właściwościami strukturalnymi i elektronowymi epitaksjalnych form związków półprzewodnikowych typu III-V.

Na tym etapie recenzji chciałbym zadać kilka pytań dotyczących otrzymanych wyników i poprosić doktoranta o ustosunkowanie się do nich podczas obrony:

1. Na ile niedopasowane są stałe sieciowe warstwy GaNAs z podstawionym w ilości ok. 7% As w stosunku do warstwy buforowej i w jakim stopniu może to wpływać na parametry struktury pasmowej, a zatem i na właściwości elektroniczne/elektryczne tej warstwy?
2. Gęstość dyslokacji krawędziowych w warstwie buforowej GaN wyraźnie rośnie wraz z zawartością As w warstwie zasadniczej GaNAs. W jaki sposób wyjaśnić to zjawisko?
3. Doktorant chyba jednak za mało uwagi poświęca analizie błędów pomiarowych wyników eksperymentalnych która, jeśli występuje, ma charakter jakościowy. Wyjątek stanowią wyniki przedstawione w rozdziale 6 (Uzupełniające metody charakteryzacji) ale, jak rozumiem, są to wyniki otrzymane i opracowane przez pozostałych współautorów cytowanych prac dla próbek wykonanych przez doktoranta. I teraz: czy nie dałoby się, przynajmniej w odniesieniu do kilku rodzajów wyników zawartych w rozdziałach 4-5, przeprowadzić ilościową analizę błędów i czy miałaby ona sens?

Przechodząc do oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez doktoranta uważam, że właściwie zaprojektował i przeprowadził (lub brał udział w ich przeprowadzeniu) eksperymenty, które doprowadziły do uzyskania istotnych wyników oraz przyczyniły się do znaczącego poszerzenia wiedzy na temat warunków i mechanizmów syntezy epitaksjalnych warstw związków typu III-V otrzymywanych metodą epitaksji metaloorganicznej z fazy gazowej. Praca ta wymagała dobrej orientacji w literaturze tematu i zrozumienia szeregu zagadnień związanych z wieloma technikami badawczymi i pogłębioną analizą czasami nietypowych właściwości tego typu materiałów. Ponadto, w pracy systematycznie podawano informacje dotyczące typu, rodzaju i modelu używanej aparatury, opisywano najważniejsze stosowane parametry oraz omawiano szczegółowo sposób przygotowania próbek. Jest to wielce pożądany styl prezentowania pracy eksperymentalnej i świadczy o pewnej dojrzałości naukowej doktoranta. Co więcej, w podsumowaniu zaproponowano działania stanowiące kontynuację badań, które mogłyby doprowadzić do wyjaśnienia powstałych wątpliwości i umożliwić zastosowanie otrzymanych wyników w praktyce.

I tak, w przyszłości doktorant planuje rozwijać tematykę hodowli epitaksjalnych warstw GaNAs odpowiednio domieszkowanych w celu zbadania mechanizmów powstawania materiałów typu „p" i „n" w zmodyfikowanej strukturze pasmowej GaN. Podobnie jak w omawianej pracy, będzie chodziło mu o ustalenie optymalnych warunków domieszkowania i w kolejności zbadanie najpierw podstawowych, a potem zapewne innych wybranych właściwości otrzymanych struktur. Planowane są pomiary efektu Halla i jak można się domyślać, kolejne eksperymenty przy współpracy z laboratoriami wyspecjalizowanymi w szerokim, pełnym charakteryzowaniu materiałów półprzewodnikowych, jak to miało miejsce podczas realizacji doktoratu. Umiejętność takiej współpracy, co już zaowocowało licznymi publikacjami w czasopismach o wysokim znaczeniu naukowym, jest gwarantem sukcesu, jeśli tylko uda się wyhodować odpowiednie do badań warstwy. Kolejnym, ambitnym zadaniem, planowanym przez doktoranta, jest opracowanie sposobu wprowadzenia GaNAs do urządzeń już istniejących typu diod LED i tranzystorów w celu poprawy ich specyficznych właściwości.

To już wszystko na temat merytorycznej oceny rozprawy, natomiast chciałbym jeszcze przedstawić jedną uwagę techniczną. Otóż niektóre rysunki są zdecydowanie za małe i stąd słabo czytelne, szczególnie w pierwszych częściach rozprawy. Są to, na przykład, rysunki: 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 3.2, 4.3, i 4.6. Utrudnia to porównanie wyników czy też sprawdzenie poprawności wyciąganych wniosków. Jest to o tyle dziwne, żeby nie powiedzieć denerwujące, że często ten mały rysunek jest jedynym na stronie (np. rysunki 2.10, 2.11, i 4.3) lub obok znajduje się dużo wolnego miejsca (np. rysunki 2.7, 2.8, 2.9, i 3.2). Z szacunku dla czytelnika, ale i „dla dobra sprawy", rysunki powinny być dobrze przemyślane i czytelne, by przekazywać informacje w sposób możliwie prosty i jasny.

W rozprawie zdarzają się literówki i inne raczej drobne błędy, w tym niewłaściwa interpunkcja czy zwroty o cechach żargonu, ale ogólnie, jak już wspominałem, rozprawa jest dobrze napisana i zredagowana. Ponieważ uchybienia i błędy nie występują zbyt często i nie ujmują niczego z merytorycznego poziomu pracy, który jak to wynika z mojej recenzji, oceniam wysoko, nie będziemy już tym się zajmować.

W podsumowaniu stwierdzam, że zgodnie z wymaganiami przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* wszystkie aspekty pracy doktorskiej mgr. Wojciecha Olszewskiego oceniam pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krzysztof Rogacki