

Warszawa, dn. 25 maja 2009r

Prof. Leszek Dobaczewski
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej pt.
*“Spektroskopia pojemnościowa wybranych defektów w półprzewodnikowych
związkach III-V”*
autorstwa pana mgr Tatiany Tsarovej.

Recenzowana Rozprawa Doktorska poświęcona jest analizie własności wybranych defektów w arsenku i azotku galu prowadzonej metodami spektroskopii pojemnościowej DLTS. Autorka do badań wybrała typowe próbki objętościowego arsenku galu oraz epitaksjalnych warstw azotku galu i skupiła się na własnościach defektów powstałych już na etapie wzrostu. Jak zrozumiałem celem Doktorantki było uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących natury tych defektów oraz odniesienie tych informacji do proponowanych w literaturze struktur mikroskopowych. W przypadku defektów w arsenku galu Doktorantka skupia się głównie na zjawiskach wzmocnienia procesów jonizacji defektów polem elektrycznym, natomiast dla defektów obserwowanych w warstwach azotku galu zjawiskiem różnicującym były jakościowe różnice w charakterze procesu wychwytu pasmowych nośników prądu. Uważam, że recenzowana Rozprawa Doktorska jest interesującym wkładem do opisu ilościowego aktywności elektrycznej defektów, choć można odnieść wrażenie, że nowatorstwo niektórych wniosków jest raczej ograniczone.

Pierwszym wrażeniem dotyczącym Rozprawy jest fakt, że szeroki i nieprecyzyjny tytuł pracy kontrastuje z jej raczej skromną zawartością merytoryczną. Wstęp podchodzi do zagadnienia defektów w półprzewodnikach bardzo szeroko, co może współgrać z szerokim tytułem Rozprawy, ale nie jest dostosowany do jej faktycznej zawartości. We wstępie Autorka przedstawia niezbędne minimum wiedzy o podstawach techniki DLTS. Niestety w tym opisie jest wiele nieścisłości, które mogą być mylące, gdyby ten wstęp ktoś traktował jako rzeczywiste źródło wiedzy o temacie. Pierwszy akapit na str. 25 roi się od przykładów: pierwsze zdanie, w którym moim zdaniem jest o trzy przecinki za dużo, wspomina o dziwnym obiekcie nazwanym „maksimum linii pułapki”. Następnie zdanie w sposób wyjątkowo dla laika niejasny próbuje opisać podstawy tworzenia diagramu Arrheniusa. Dalej w tym samym paragrafie głębokość [termiczna ?] pułapki w przerwie wzbronionej jest nieściśle utożsamiona z energią aktywacji [procesu emisji termicznej nośników prądu ?]. W końcu napisane jest, że punkt odcięcia „krzywej Arrheniusa” z osią rzędnych służy do wyznaczenia przekroju czynnego na wychwyt nośników. Nie jest to cała prawda, gdyż wielkość w ten sposób uzyskiwana jest przekrojem czynnym ekstrapolowanym do $T=\infty$ i obciążonym nieznanym czynnikiem entropowym, a więc w rezultacie jest parametrem mało przydatnym przy projektowaniu urządzeń elektronicznych oraz niewiele mówiącym o stanie ładunkowym defektu. W dalszej części wstępu Autorka używa często wyrażenia „linia sygnału DLTS” zamiast bardziej poprawnego „pik na widmie DLTS”, co zmusza czytelnika do zastanawiania się nad tym, co miała na myśli. We wstępie do rozdziału 3. na str.32 mówi o badaniu wychwytu nośników prądu w silnym polu elektrycznym techniką DLTS. Proszę o wyjaśnienie, co Autorka ma na myśli, gdyż zgodnie z moją wiedzą w klasycznej technice DLTS jest to nie możliwe.

Rozdział 3.2.2 wstępu jest prawie całkowicie przepisany fragmentem odnośnika [33]. Taki sposób formułowania wstępu budzi moje poważne zastrzeżenie, gdyż jest to wbrew wymaganiu oryginalności rozprawy, a w mojej opinii wymaganie oryginalności dotyczy całej rozprawy włączając wstęp. Uważam, że wstęp do rozprawy doktorskiej jest jej integralną częścią. Powinien wyczerpująco prezentować problem naukowy, który jest w rozprawie rozwiązywany; powinien przedstawić aktualny stan wiedzy dotyczący omawianego zagadnienia; powinien przedstawiać podstawy wykorzystywanych technik doświadczalnych i metod teoretycznych. Uważam, że w każdym z wymienionych wyżej zagadnień wstęp powinien prezentować własny pogląd doktoranta, jego własną wiedzę uzyskaną na podstawie przeczytanej literatury; powinien wyraźnie podkreślać to, co doktorant uważa w danym zagadnieniu za najważniejsze; powinien wprowadzać czytelnika w te zagadnienia, które dalej będą opisane jako własny wkład doktoranta do wiedzy ogólnej.

Również w związku z powyższym stwierdzeniem przedstawienie w Rozdziale 3.2.2 wyprowadzenia wzoru (3.18) jest niepotrzebne. Jednocześnie z dużą szkodą dla pracy jest skrótowe potraktowanie prac S. Makram-Ebeid i M. Lannoo [patrz między innymi: Phys. Rev. B, v25, 6406, (1982)], którzy, wydaje mi się, w sposób bardziej właściwy opisują zjawiska wpływu pola elektrycznego na jonizację defektów sprzężonych z siecią i wbrew temu, co pisze Doktorantka, również proponują uproszczony wzór analityczny na zależność szybkości emisji nośników od pola elektrycznego. Co więcej, porównanie i dyskusja zakresu stosowania wzoru (3.18) ze wzorem wyprowadzonym przez Makram-Ebeid'a byłoby najważniejszym wprowadzeniem dla wyników prezentowanych we głównej części Rozprawy. Natomiast porównanie i analiza obu modeli na podstawie wyników własnych byłoby bardzo cennym jej elementem.

Zestaw szczegółowych uwag dotyczących wstępu do Rozprawy:

- Str. 3 nieprawdziwe zdanie: „W odróżnieniu od domieszek międzywęzłowych domieszka podstawieniowa charakteryzuje się na ogół dużą aktywnością elektryczną”. Jest wiele przykładów pokazujących przeciwną tendencję. Jednym z nich jest atom węgla w krzemie, który w pozycji podstawieniowej nie jest aktywny elektrycznie, natomiast w pozycji międzywęzłowej jest. Dodatkowo mylące jest stwierdzenie wartościujące „dużą aktywnością elektryczną”.
- Str. 4 kolejne nieprecyzyjne zdanie: „Półprzewodniki domieszkowane donorami lub akceptorami nazywano odpowiednio typu n lub p”. W tej nazwie chodzi o rodzaj przewodnictwa, a nie o domieszkowanie.
- Rys. 2.1 (ten ze str. 6, a nie rys. 2.1 ze str. 12) pokazuje dodatnią i ujemną dyslokację krawędziową, które nie są nigdzie w tekście wspomniane.
- Str. 6 „Gęstość dyslokacji w kryształach zwykle waha się od 10^2 do 10^3 cm^{-2} .” Autorka nie wyjaśnia dlaczego po słowie gęstość występuje wartość na powierzchnię.
- Skąd wynika warunek (2.26). Jeśli już został podany, to może należałoby dodać zdanie o jego pochodzeniu.
- Jeżeli Autorka podaje warunek (2.29), to na osi czasu rysunku 2.9 powinien być oznaczony punkt zerowy.
- Punkt 3) na str. 35 (drugi paragraf) mówi, że pomiar typu DoubleDLTS prowadzi do zmniejszenia szumów pomiarowych. Proszę o wyjaśnienie jak to jest możliwe, ponieważ z prostej zależności statystycznej wynika, że błąd różnicy wartości obciążonych błędem równy jest sumie błędów.
- Ostatni akapit na str.37 mówi, że „...efekt Poole'a-Frenkla może mieć miejsce....itd”. Jest to bardzo nieszczęśliwe sformułowanie, gdyż powinna tu być raczej mowa o warunkach obserwowania tego efektu.

- Kolejne niezręczne zdanie jest na str. 38 w drugim akapicie: „Położenie głębokiego poziomu określa potencjał wprowadzany przez ten defekt oraz zależy ono od odległości defektu od sąsiednich atomów”. Jest to bardzo potoczna sugestia jakoby potencjał wiążący elektron/dziurę z centrum był niezależny od odległości od najbliższych sąsiadów, czemu przeczy następne zdanie.
- Ostatnie zdanie na str. 38 jest bardzo błędne. Nie wiadomo czy jonizację defektu powoduje jeden czy wiele modów lokalnych. Do opisu przyjmuje się model, w którym z defektem sprzęga się jeden mod lokalny, gdyż jest to proste pojęciowo, a istnienie większej ilości niezależnych modów nie prowadzi do żadnych nowych zjawisk fizycznych. Nie ma to nic wspólnego z symetrią tych modów. Istnienia dominującego pełnosymetrycznego modu oddychającego można oczekiwać pewnie tylko dla defektów stworzonych przez pojedynczy atom w położeniu podstawieniowym, co jest bardzo szczególnym przypadkiem w świecie defektów.
- Doktorantka mówi o współczynniku Huanga-Rhysa, co jest popularną formą spolszczenia tego wyrażenia, choć chyba bardziej poprawną formą powinno być: współczynnik Huanga-Rhys, gdyż Avril Rhys jest kobietą i jednocześnie żoną prof. Kun Huanga.

Rozdział 4 prezentuje wyniki własne Doktorantki dla defektów w GaAs oraz ich oddziaływania z polem elektrycznym. Doktorantka skupia się na identyfikacji jakościowej wpływu pola elektrycznego na proces jonizacji defektów i próbuje to odnieść do zidentyfikowanej przez innych badaczy struktury mikroskopowej tych defektów. Pomiary zostały wykonane za pomocą konwencjonalnej metody DLTS, która, jak wiadomo, nie mierzy wprost szybkości emisji nośników. Na rysunkach 4.5 i dalszych osią pionową jest szybkość emisji. W pracy wspomniano, że wartości te uzyskano wyznaczając krzywą Arrheniusa dla danej wartości pola elektrycznego, a następnie z krzywej tej zostały wyliczone wartości szybkości emisji przedstawione na rys 4.5 i dalszych. Doktorantka zakłada tutaj, że wartości pola elektrycznego nie zmieniają się w funkcji temperatury dla danych napięć polaryzacji złącza, choćby poprzez zmianę długości Debye'a oraz poprzez zmianę profilu zapełniania defektów w warunkach dynamicznych, jakie mają miejsce przy stosowaniu technik impulsowych (na przykład odnośnik [49]). Jest to o tyle ważne, gdyż Doktorantka na precyzyjnej analizie zależności emisji od pola opiera swoje wnioski naukowe. Chciałbym zwrócić tutaj uwagę na pewną nielogiczność procesu analizy danych i prosiłbym o komentarz Doktorantki. U podstawy analizy zakłada się, że proces emisji nośników jest aktywowany termicznie, następnie na podstawie tego założenia wyznacza się szybkości emisji poprzez konstrukcję krzywej Arrheniusa, a na końcu twierdzi się, że te szybkości nie są termicznie aktywowane, tylko tunelowe, co przeczy możliwości wykorzystania krzywej Arrheniusa.

Bardzo istotnym wynikiem uzyskanym w tych rozdziałach są sumaryczne dane zebrane na rysunkach 4.8 i 4.11. Zaobserwowana liniowa zależność czasu tunelowania od odwrotności temperatury bardzo dobrze potwierdza stosowalność wykorzystywanego modelu dla opisu zjawisk tunelowych. Doktorantka wyznacza czasy charakterystyczne opisujące oddziaływanie elektron-fonon dla defektów EL3 i EL5 i interpretuje je jako parametr właściwy dla modów lokalnych sprzęgających się z defektami. Byłoby niezwykle interesujące porównać te wartości z energiami rzeczywistych modów lokalnych obserwowanych dla tych defektów w technice absorpcji modów lokalnych (LVM), o ile takie dane istnieją w literaturze.

Nie widzę związku pomiędzy wynikami uzyskanymi dla defektu EL5 w GaAs, a pracą [58] cytowaną na stronie 59, gdzie są przedstawione obserwacje dotyczące implantacji GaAs wodorem. Proszę o wyjaśnienie kontekstu tego cytowania.

Rozdział 5 zawiera krótkie wprowadzenie przedstawiające problemy związane z wytwarzaniem struktur laserowych na bazie azotku galu oraz przedstawia klasyfikację defektów punktowych i rozciągłych ze względu na obserwowane różne jakościowo kinetyki obsadzania nośnikami prądu. Wstępne paragrafy tego rozdziału przedstawiają wyniki podstawowej charakteryzacji elektrycznej tych struktur i w przekonujący sposób analizują potencjalne trudności interpretacyjne tych wyników. W badanych strukturach zaobserwowano grupę defektów, których identyfikacja została dokonana na podstawie analogicznych obserwacji raportowanych w literaturze. Jakościowo różny charakter procesu obsadzania jednego z defektów pozwolił Doktorantce na postulowanie tezy, że jest to dyslokacja, która generuje się na międzypowierzchniach heterostruktur AlGa_N/InGa_N, natomiast pozostałe zaobserwowane defekty, to zwykle defekty punktowe obecne w różnych miejscach badanych warstw. Chyba najważniejszym i unikalnym wnioskiem przedstawionym w tej części pracy jest teza, że defekt, który w literaturze identyfikuje się jako defekt strukturalny antypołożeniowy N_{Ga}, w strukturach laserowych homoepitaksjalnych występuje w znacznie mniejszej koncentracji niż to obserwowano w standardowych strukturach heteroepitaksjalnych. Natomiast identyfikacja sygnału DLTS pochodzącego od dyslokacji generujących się w badanych heterostrukturach może być ważną wskazówką potrzebną do interpretacji widm DLTS uzyskiwanych dla analogicznych próbek.

Próby adaptacji niestacjonarnej spektroskopii głębokich defektów DLTS do identyfikacji struktury badanych defektów są równie stare jak ona sama. Uważam, że Autorka w swojej pracy próbowała się zmierzyć z bardzo trudnym problemem; trudnym zarówno na etapie sformułowania zagadnienia, analizy danych, jak i procedur przeprowadzenia samego doświadczenia. Uzyskane wyniki mogą stanowić bardzo ciekawą intelektualną propozycję dla dalszych badań. Nie mogę jednak stwierdzić, że postawiony problem wiarygodnego opisu zjawisk wpływu pola elektrycznego na procesy emisji nośników został przez Doktorantkę do końca rozwiązany. W szczególności interpretacja obserwowanych zmian na podstawie rozważań dotyczących symetrii defektu oraz stosowanych modeli teoretycznych jest wciąż otwarta.

Podsumowując moją recenzję, uważam, że Rozprawa, pomimo mnogości moich uwag i komentarzy, spełnia formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

