

Warszawa, 31 sierpnia 2023

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Katarzyny Bielak
z tytułem:**
**„Badanie niejednorodności epitaksjalnych struktur
półprzewodników wieloskładnikowych”
wykonanej w dyscyplinie naukowej
automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne**

Praca doktorska mgr. inż. Katarzyny Bielak wykonana została na Politechnice Wrocławskiej (PWr) na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów. Promotorem rozprawy jest Profesor dr hab. inż. Marek Tłaczała, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Damian Pucicki, prof. PWr.

Wstęp

Rozprawa doktorska dotyczy oryginalnego zadania opracowania procedury wyznaczania składu procentowego trój- i cztero-składnikowych struktur półprzewodnikowych wykonywanych metodami MOVPE i (jedna struktura) MBE. Podstawowym narzędziem badawczym doktorantki była wysoko-rozdzielcza dyfrakcja XRD (HRXRD). Pomiary te były uzupełniane dodatkowymi badaniami, częściowo wykonywanymi przez współpracujące z doktorantką osoby.

Czytając pracę doktorską, i podane na koniec doktoratu informacje o dorobku naukowym, **jestem pod dużym wrażeniem osiągnięć naukowych autorki rozprawy.** Doktorantka jest współautorką aż 15 publikacji naukowych, oraz był wykonawczynią 9 grantów i projektów badawczych. **Jest to znaczący dorobek naukowy.**

Cele rozprawy

Na stronie 8 rozprawy autorka przedstawia motywacje i cele pracy. Opisując stawiane zadania autorka podkreśla (cytuje) „Mimo intensywnych prac badawczych, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, procesy zachodzące podczas (wytwarzania?) półprzewodnikowych stopów substytucyjnych III-V techniką MOVPE, oraz ich wzajemne zależności nie zostały w pełni poznane i opisane”. Należy tu dodać także technologię MBE, bo w pracy zawarte są także badania jednej struktury czteroskładnikowej wykonanej tą metodą (GaAsNSb). Powyższa uwaga dotyczy skomplikowanych wieloskładnikowych struktur wytwarzanych w celu zastosowań na przykład w urządzeniach optoelektronicznych.

Podstawowym celem rozprawy była (cytuje za doktorantką) „identyfikacja niejednorodności powstających w półprzewodnikowych strukturach epitaksjalnych oraz opracowanie metodyki charakteryzacji strukturalnej wieloskładnikowych związków metastabilnych osadzanych techniką MOVPE, przy zastosowaniu nowoczesnych metod pomiarowych”. Zastosowane metody pomiarowe (wspierające pomiary HRXRD) opisane są w rozdziale czwartym rozprawy. Brakuje tam opisu spektroskopii AFM – metody użytej w doktoracie.

Już na tym etapie recenzji zaznaczam, że opracowana przez doktorantkę procedura określania składu stopów jest oryginalna i potwierdza jej wysoką wiedzę dotyczącą skomplikowanych struktur półprzewodnikowych. Czytając pracę zastanawiałem się czy rzeczywiście nie ma innych metod badawczych weryfikujących skład procentowy struktur wieloskładnikowych. Wydaje mi się, że taką informację można otrzymać z pomiarów EDX sprzężonych z mikroskopią TEM lub SEM. Może warto zrobić takie badania dla jednej ze struktur badanych przez doktorantkę w celu weryfikacji opracowanej procedury.

Konstrukcja pracy doktorskiej

Praca jest poprzedzona krótkim streszczeniem i spisem symboli. Zasadnicza część pracy to 9 rozdziałów – 1. Wstęp, 2. Motywacja i cel pracy, 3. Półprzewodniki wieloskładnikowe i metody ich krystalizacji, 4. Metody i narzędzia badawcze, 5. Badanie właściwości półprzewodników trójskładnikowych - GaAsN, 6. Badanie właściwości

półprzewodników trójskładnikowych - InGaAs, 7. Badanie właściwości półprzewodników czteroskładnikowych z grupy rozcieńczonych azotków, 8. Heterostruktury InGaAsN/GaAs z niejednorodnymi studniami kwantowymi, 9. Podsumowanie. Na końcu rozprawy podana jest obszerna bibliografia i jako załączniki informacje o dorobku naukowym autora rozprawy. Struktura pracy omówiona jest na stronie 12 rozprawy. Poniżej omawiam zawartość rozdziałów 3-9 zawierających wyniki rozprawy, jak i opis stosowanej metody analizy składu i stosowanych technik pomiarowych.

Rozdział trzeci zawiera podstawę teoretyczną prowadzonych analiz składu związków wieloskładnikowych. Wprowadzony jest także model BAC zaproponowany oryginalnie przez profesora W. Walukiewicza z współpracownikami. Autorka omawia także krótko podstawy dwóch technik epitaksjalnych wykorzystanych do wytwarzania badanych wieloskładnikowych struktur półprzewodnikowych.

Rozdział czwarty poświęcony jest opisowi stosowanych metod badawczych. Mam drobną uwagę do opisu wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Autorka wymienia prawo Bragga z roku 1913. Prawdopodobnie powinno to być prawo Braggów, bo autorami tego prawa był ojciec i syn Braggowie. Obaj dostali za te badania nagrodę Nobla, a Bragg syn był jednym z najmłodszych laureatów tej prestiżowej nagrody. Jest to bardzo częsty błąd występujący w wielu źródłach, w tym na przykład w wikipedii – tytuł opracowania „Prawo Bragga”, choć w teście o tym prawie podana jest informacja, że autorami prawa z roku 1913 byli obaj Braggowie – ojciec i syn.

Kluczowe wyniki przedstawione są w rozdziałach 5 – 8. Autorka analizuje wyniki dla GaAsN (rozdział piąty), InGaAs (rozdział szósty), InGaAsN (rozdział siódmy), GaAsNSb (także rozdział siódmy) oraz dla układu heterostruktur InGaAsN/GaAs (InGaAsN/InGaAs) ze studniami kwantowymi (rozdział ósmy). Każdy z tych rozdziałów zakończony jest podsumowaniem najważniejszych wyników, co znacząco ułatwia czytanie pracy. Najważniejsze wyniki zaprezentowane w tych rozdziałach podsumowane są poniżej

Zawartość rozdziału dziewiątego trochę mnie zaskoczyła. W tym rozdziale omówione są wyniki prac (doktoratów) innych osób z zaznaczeniem, że prowadzone badania pozytywnie zweryfikowały opracowaną przez doktorantkę procedurę wyznaczania składu stopów. W moim odczuciu praca nie straciłaby na wartości gdyby ten rozdział był usunięty.

Pracę kończy krótkie podsumowanie uzyskanych wyników – wnioski końcowe.

Podsumowanie najważniejszych wyników rozprawy

Poniżej wymieniam kilkanaście najważniejszych osiągnięć doktorantki:

- a) Doktorantka Opracowała oryginalną metodykę określania składu struktur wieloskładnikowych. Autorka doktoratu wykazała, że niezbędne jest wsparcie analizy strukturalnej (HRXRD) przez inne techniki pomiarowe, czy to mikroskopowe czy spektroskopowe.
- b) Dla struktury GaAsN na podłożu GaAs otrzymanej techniką AP-MOVPE wykazano obecność nieintencjonalnej warstwy XGaAsX o parametrze sieci większym od analizowanej warstwy GaAsN. Grubość dodatkowej warstwy ustalono na poziomie 13 nm. (rozdział 5) Lepsze odwzorowanie wyniku pomiaru uzyskano uwzględniając w symulacji utworzenie warstwy XGaAsX przy powierzchni struktury. (rozdział 5)
- c) Wyjaśniono mechanizm powstawania nieintencjonalnej warstwy przypowierzchniowej w strukturze GaAsN/GaAs - W wypadku badanych warstw GaAsN prowadzono studzenie wykonanej warstwy w atmosferze AsH₃, co skutkuje wyparciem z sieci części atomów azotu przez atomy arsenu. (rozdział 5)
- d) Zaobserwowano śladowe ilości In w warstwach GaAsN . Ponieważ wiązania N-In są preferowane w stosunku do wiązań N-Ga, dlatego, mimo śladowej zawartości indu, wiązania N-In dominują nad N-Ga w badaniach XPS. (rozdział 5)
- e) Wykazano, że żadna z zastosowanych metod optycznych nie daje informacji o składzie stopów GaAsN który zgadza się ze składem wyznaczonym z badań dyfrakcyjnych XRD. (rozdział 5)
- f) Dla InGaAs wykazano, że zawartość indu wyznaczona z udziału sygnału indu w sumarycznym sygnale pierwiastków grupy III koresponduje z zawartością indu wyznaczoną metodą HRXRD. (rozdział 6)
- g) Odwrotną sytuację zaobserwowano na podstawie analizy wyników pomiarów optycznych. Teoretyczna zawartość indu odpowiadająca zmierzonej wartości przerwy energetycznej jest większa od wyznaczonej na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych. Powodem tej rozbieżności wyników jest obserwowana tendencja do gromadzenia się indu na powierzchni, co skutkuje gradientem składu i większą jego zawartością w

- ostatnich osadzonych monowarstwach. W pomiarach dyfrakcyjnych otrzymuje się uśredniony obraz struktury, dlatego tak cienkie podwarstwy o innym wymiarze komórki elementarnej nie wpływają w wyraźny sposób na kształt krzywej dyfrakcyjnej, ale wpływają na wyniki badań optycznych. (rozdział 6)
- h) Stwierdzono, że zjawisko gromadzenia się atomów indu na powierzchni warstwy podczas procesu wzrostu występuje niezależnie od techniki epitaksjalnej. (rozdział 6)
 - i) Potwierdzono niejednorodność warstwy InGaAs przeprowadzając dodatkowe badania dla heterostruktury InGaAs/InP o zwiększonej zawartości In. (rozdział 6). Te wyniki stanowiły ważny punkt wyjścia do identyfikacji niejednorodności w złożonej strukturze czteroskładnikowego materiału InGaAsN – odpowiednie wyniki przedstawiono w rozdziale 7.
 - j) Wyznaczono skład pierwiastkowy heterostruktur InGaAsN/GaAs i wykazano niejednorodność rozkładu indu w tych hetero strukturach. Badania te wsparto badaniami dla struktur GaAsNSb. Otrzymano oczekiwany wzrost poziomu wbudowania się azotu w sieć krystaliczną. Przy analizie wyników optycznych zastosowano model BAC w wersji dla pasma przewodnictwa i jego analog dla pasma walencyjnego. Badane heterostruktury GaAsNSb/GaAs były otrzymane techniką epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), z użyciem plazmy azotowej jako źródła aktywnego azotu. (rozdział 7)
 - k) Wykazano stosowalność opracowanej procedury dla heterostruktury InGaAsN/GaAs z niejednorodnymi studniami kwantowymi. Analiza wyników pomiarów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że nawet w cienkich warstwach InGaAsN (kilkanaście nanometrów), osadzanych metodą AP-MOVPE, może wystąpić gradient składu. Ten wniosek poparto wynikami badań TEM i SIMS. (rozdział 7)

Są to ważne obserwacje doświadczalne. Jestem pod wrażeniem wiedzy autorki rozprawy na temat podjętych zadań jak i omówionych powyżej wyników rozprawy. Uważam, że praca zawiera wiele ważnych i oryginalnych wyników, w szczególności spełniania (w moim odczuciu z dużym nadmiarem!) poniższe warunki formalne:

1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego albo oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej.

Uwagi krytyczne

Biorąc pod uwagę rozmiar rozprawy to muszę zaznaczyć, że jest ona napisana starannie. Ilość usterek jest mała, choć z obowiązku recenzenta wymieniam kilka:

- a) dwukrotnie (patrz tekst na stronie 76 i 78) pojawia się tekst „Błąd! Nie można znaleźć źródła odwołania”.
- b) rysunki mają podpisy w języku polskim, ale w innych miejscach w języku angielskim
- c) rozjechało się wstawienie rysunku 6.4
- d) część z rysunków jest za mała i są w tym przypadku trudno czytelne

Jak na rozmiar doktoratu tych usterek jest mało.

Podsumowanie recenzji

Podsumowując, uważam że uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe. Stwierdzam więc, że praca doktorska mgr. inż. Katarzyny Bielak spełnia (z dużym nadmiarem) wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach i rozporządzeniach. Wnioskuje dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania.**

