

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Pawlaczyka
pt. *„Dyfrakcja rentgenowska w badaniach niedopasowanych sieciowo stopów i struktur półprzewodnikowych”*

Opinia ogólna

Dysertacja doktorska przygotowana przez Pana magistra inżyniera Łukasza Pawlaczyka jest opracowaniem, które, moim zdaniem jako recenzenta, należy ocenić zdecydowanie pozytywnie.

Autor rozprawę doktorską przygotował w Katedrze Nanometrologii na Wydziale Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dra hab. inż. Jarosława Serafińczuka, profesora uczelni. Badania zostały zrealizowane w Laboratorium Rentgenowskich Badań Strukturalnych Politechniki Wrocławskiej oraz w Laboratorium Badań Struktury i Właściwości Materiałów w Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT – Polski Ośrodek Rozwoju Technologii.

Recenzowana praca stanowi dowód biegłej orientacji Autora w odpowiednim postawieniu zadania, planowaniu i przeprowadzaniu badań ilościowych, analizie danych literaturowych i własnych - eksperymentalnych oraz konstruowaniu wniosków. Podjęty temat jest aktualny i istotny dla rozwoju nauk fizycznych, a w szczególności fizyki półprzewodników, gdyż rozwój ten w znacznym stopniu związany jest z postępowaniem w dziedzinie udoskonalenia istniejących i opracowania nowych metod badania realnej struktury kryształów i ich właściwości. Opracowane nowe i szybkie metody diagnostyki strukturalnej materiałów mogą okazać się przydatnymi narzędziami w pracach technologicznych nad nowymi strukturami mającymi zastosowanie w elektronice i optoelektronice.

W związku z powyższym podjęcie się przez Doktoranta „... opracowania nowych metod i technik badawczych, które pozwolą na określenie parametrów strukturalnych badanych warstw epitaksjalnych takich jak: gęstości dyslokacji, parametry sieciowe i wynikające z nich wartości odkształceń i naprężeń sieci krystalicznej oraz grubości struktur niskowymiarowych ...” uważam za uzasadnione i wielce pożądane.

1. Zagadnienie

Zastosowanie materiałów półprzewodnikowych do budowy przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych w głównej mierze uwarunkowane jest ich strukturą defektową. Rozwój współczesnej mikroelektroniki charakteryzuje się zwiększeniem ilości różnych materiałów półprzewodnikowych, ich składu, komplikacją procesów technologicznych wytworzenia struktur przyrządów.

Diagnostyka defektów w półprzewodnikach jest kluczowym zagadnieniem w rozwoju technologii przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych. Znajomość gęstości defektów, ich rodzajów i lokalizacji jest szczególnie ważna w materiale poddanym różnym procesom technologicznym. We wszystkich takich materiałach i strukturach obserwuje się dużą zawartość różnego typu punktowych (np. atomy międzywęzłowe, wakanse) i rozciągniętych (np. dyslokacje, wydzielenia innej fazy) defektów struktury mających degradingujący wpływ na czas życia nośników ładunku i parametry przyrządu. Należy pamiętać, że już same metody hodowania monokryształów nie dają kryształów doskonałych - bez defektów. Często stosowanymi metodami badania defektów są techniki takie jak TEM i EBIC, które są metodami niszczącymi, czasochłonnymi i lokalnymi. Dlatego też opracowanie dogodnej w pracach technologicznych metody diagnostyki defektów jest ważnym i wciąż aktualnym zagadnieniem.

Wśród wielu metod bezpośredniego badania struktury kryształów metody dyfrakcji rentgenowskiej dostarczają najwięcej informacji. Ich podstawowymi zaletami są nieniszczący charakter, szybkość i wysoka czułość na zmiany strukturalne sieci krystalicznej. Umożliwiają one również badanie warstw przypowierzchniowych kryształu o grubości od dziesiątków mikrometrów do kilku nanometrów, co doskonale predysponuje je również do badań wielowarstwowych struktur epitaksjalnych. Wykorzystanie, jako nieniszczących metod kontroli, badań rentgenograficznych w różnych stadiach obróbki materiału w technologii produkcji przyrządów półprzewodnikowych posiada więc istotne znaczenie praktyczne. Pozwala ono na pozyskanie informacji nie tylko o strukturze defektowej materiałów składowych przyrządu, ale również pozwala na sprawdzenie, czy zastosowany sposób i precyzja kontroli parametrów wzrostu warstw zapewnia odpowiednią realizację zakładanego wzoru struktur epitaksjalnych.

Rozprawa doktorska Pana magistra inżyniera Łukasza Pawlaczyka, wpisując się w aktualne trendy prac nad rozwojem metod badania realnej struktury materiałów krystalicznych, dotyczy problemu diagnostyki defektów w epitaksjalnych warstwach półprzewodników azotkowych (GaN, AlN, AlGaN, Ammono-GaN) oraz analizy występujących w nich odkształceń i naprężeń.

Interesującym rozwiązaniem, jakie zaproponował Doktorant, jest zastosowanie nowatorskiej metody bezpośredniego wyznaczenia gęstości dyslokacji krawędziowych oraz analizy odkształceń i naprężeń w badanych warstwach epitaksjalnych z wykorzystaniem pomiarów prowadzonych od krawędzi próbki oraz zastosowanie transformaty Fouriera w analizie krzywych odbicia dyfrakcyjnego w celu określenia grubości periodu osadzonych warstw w epitaksjalnych strukturach kwantowych na bazie studni kwantowych GaAs/InGaAs.

2. Wykorzystanie metod pomiarowych

Podstawową metodą, jaką Doktorant posługiwał się do realizacji celów badawczych, była wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska, z pomiarem od powierzchni próbki (geometria standardowa) oraz od jej krawędzi (geometria krawędziowa). Przeprowadzono pomiary krzywych odbicia dyfrakcyjnego oraz map rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej.

Kolejną metodą badawczą zastosowaną przez Doktoranta była skaningowa mikroskopia elektronowa. Została ona wykorzystana do określenia gęstości dyslokacji metodą obserwacji

mikroskopowej powierzchni próbki poddanej procesowi mokrego trawienia chemicznego oraz do analizy przekroju poprzecznego badanych struktur warstwowych. Otrzymane wartości gęstości dyslokacji zostały następnie porównane z wynikami uzyskanymi w badaniach z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Obserwacje przekroju poprzecznego struktur warstwowych Autor przeprowadził również z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Niedostatkami recenzowanej dysertacji jest jednak ograniczona ilość informacji o budowie epitaksjalnych struktur warstwowych uzyskanej w eksperymentach z wykorzystaniem SEM i TEM. Pozyskane obrazy dyfrakcyjne można było wykorzystać jako ilustrację badanych struktur, co po części uczyniono, jak również do wyznaczenia grubości warstw epitaksjalnych. Mimo że rozprawa doktorska poświęcona jest głównie opracowaniu nowych rentgenowskich metod i technik badawczych, uważam, że obie metody mikroskopii elektronowej powinny być maksymalnie wykorzystane, a zwłaszcza do porównania wartości wyznaczonych grubości warstw epitaksjalnych metodą XRD i SEM/TEM.

3. Materiał badawczy

W ocenianej dysertacji Doktorant zastosował nowatorską metodę wyznaczania wartości gęstości dyslokacji krawędziowych w różnych materiałach, między innymi w GaN, AlN, AlGaIn oraz GaN wyhodowanych metodą ammonotermalną (AT). Wykorzystał opracowany przez siebie bezpośredni sposób wyznaczania wartości parametrów komórek elementarnych, a przez to wartości odkształcenia i naprężeń sieci krystalicznej. Zastosował w badaniach struktur na bazie studni kwantowych GaAs/InGaAs własny algorytm wykorzystujący transformatę Fouriera w analizie krzywych odbicia dyfrakcyjnego do określenia grubości warstw w epitaksjalnych periodycznych strukturach warstwowych.

Epitaksjalne struktury warstwowe na bazie półprzewodników azotkowych, do których należą GaN, AlN i InN oraz ich stopy, znane są z zastosowań w elektronice mocy i wysokiej częstotliwości oraz optoelektronice jako np. białe źródła światła LED lub niebieskie i zielone lasery półprzewodnikowe. Przyrządy na bazie azotkowych struktur kwantowych wytwarzane są w większości w procesie epitaksji na podłożach takich jak szafir, krzem lub węgiel krzemowy. Poważnym problemem technologicznym jest tu niedopasowanie parametrów sieciowych i współczynników rozszerzalności termicznej stosowanych materiałów znacząco wpływające na obniżenie jakości działania urządzeń. Obecnie duże nadzieje wiązane są z zastąpieniem obcych podłoży podłożami objętościowymi GaN wykonanymi metodą AT. Doktorant wykazał się więc również umiejętnością doboru zestawu materiałów, wpisując się w aktualną tematykę badawczą.

4. Ocena merytoryczna

Przedstawiona mi do recenzji dysertacja o charakterze metodycznym i eksperymentalnym posiada przemyślaną kompozycję, obejmującą streszczenie, krótką analizę teoretyczną zagadnienia ze sformułowaniem celu pracy, część teoretyczną, część doświadczalną,

podsumowanie oraz spis literatury. Opiniowana rozprawa zawiera 156 stron, na których zamieszczono 131 rysunków i 33 tabele. Doktorant przedstawił obszerny przegląd literatury. Analiza zagadnień poruszanych przez Autora pracy poparta jest cytowaniem 183 pozycji bibliograficznych, w tym 5 własnych publikacji. Praca zawiera aktualne dane opublikowane do 2021 roku, a uwzględniając opublikowaną w tym roku pracę Autora, to nawet do 2022 roku.

Rozprawę można umownie podzielić na trzy części: pierwszą - poświęconą celowi pracy, drugą - części teoretycznej i trzecią - doświadczalnej. Podział ten odbiega nieco od standardowego schematu prezentacji pracy doktorskiej, w którym postawiona jest teza i sformułowane są cele pracy, część teoretyczna obejmuje przegląd literatury związany z tematyką rozprawy, opisem metod badawczych i analizy danych, a w części doświadczalnej prezentowane są wyniki badań własnych, ich analiza, dyskusja i wnioski.

W recenzowanej pracy rozdział 1. obejmuje krótki rys historyczny rozwoju dyfraktometrii rentgenowskiej, sformułowanie celu rozprawy doktorskiej oraz motywację podjęcia się jego realizacji. Celem rozprawy doktorskiej było **opracowanie nowych metod i technik badawczych, które pozwolą na określenie parametrów strukturalnych badanych warstw epitaksjalnych takich jak: gęstości dyslokacji, parametry sieciowe i wynikające z nich wartości odkształceń i naprężeń sieci krystalicznej oraz grubości struktur niskowymiarowych.**

Część teoretyczną, bazującą na przeglądzie literatury, zawarto w Rozdziałach 2. i 3. W Rozdziale 2. wprowadzono podstawowe pojęcia i wielkości stosowane w krystalografii. Zdefiniowano ciało krystaliczne, określono pojęcie monokryształu i materiału polikrystalicznego. Zdefiniowano komórkę elementarną, sieć krystaliczną, płaszczyzny i kierunki sieciowe, odległość międzypłaszczyznową, grupę przestrzenną i sieć odwrotną. Rozdział ten uzupełniono definicją zjawiska epitaksji oraz opisem dwóch struktur krystalicznych azotków grupy III układu okresowego pierwiastków.

Rozdział ten nie jest wolny od drobnych uchybień językowych i merytorycznych. W definicji ciała krystalicznego powinno się unikać sformułowań typu „prawidłowa budowa” bez sprecyzowania, co rozumiemy pod tym terminem. Mało precyzyjne jest również zamieszczone w pracy określenie uporządkowania bliskiego zasięgu. Ekspresowe wprowadzenie podstaw krystalografii jest niezwykłym wyzwaniem. Skrótowe potraktowanie tego problemu prowadzi do nieuniknionych błędów. Na przykład, wprowadzając pojęcie komórki elementarnej, a następnie sieci krystalicznej, zapomniano zupełnie o sieci przestrzennej, z czego wynika błędna definicja płaszczyzny sieciowej, „... gdzie każda zawiera zespół węzłów ...”. W przekonaniu o tym, że mowa jest tu o płaszczyźnie w sieci krystalicznej, tworze realnym, składającym się z atomów, utrzymuje Czytelnika stwierdzenie „... kryształ utworzony jest z powtarzających się płaszczyzn sieciowych ...”. Oczywiście sieć krystaliczna nie zawiera węzłów – twórow abstrakcyjnych i stwierdzenie (Podrozdział 2.4.), że „... sieć krystaliczna jest zbiorem nieskończonej ilości węzłów ...” jest nieprawdziwe. Podrozdział 2.3. powinien być poprzedzony definicją sieci przestrzennej i należało konsekwentnie przestrzegać rozróżnienia pomiędzy tymi dwoma terminami: siecią przestrzenną i siecią krystaliczną do końca Rozdziału 2. Innym przykładem nazbyt skrótowego myślenia jest zdanie (Podrozdział 2.5.): „... Najczęściej spotykane grupy przestrzenne w materiałach epitaksjalnych to: ...”. Raczej w takich materiałach, jak i we wszystkich innych, można spotkać coś realnego, np. atomy, a nie twór matematyczny.

Rozdział 3. poświęcony jest głównej metodzie badawczej – wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Po krótkim wstępie Autor wprowadził najważniejsze równanie dyfraktometrii rentgenowskiej – równanie Bragga. Następnie opisał główne elementy budowy dyfraktometru, poczynając od konstrukcji i zasady działania lampy rentgenowskiej oraz doboru odpowiedniej anody, poprzez opis toru formowania wiązki padającej, uwzględniając monochromator, szczeliny Sollera, maskę wiązki, szczelinę przeciwrozproszeniową i dywergencyjną, a kończąc na opisie toru wiązki ugiętej obejmującego analizator, filtr i detektor. Autor, omówiwszy w skrócie zasadę działania dyfraktometru, scharakteryzował podstawowe geometrie pomiaru. Osobny podrozdział poświęcił geometrii krawędziowej oraz zaprojektowanemu i wykonanemu przez siebie uchwytowi na próbki. Po omówieniu konfiguracji dyfraktometrów i trybów pomiarowych opisał rodzaje pomiarów dyfrakcyjnych, a w tym krzywych odbicia dyfrakcyjnego i map rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej. Rozdział ten (podobnie jak i poprzedni) zawiera wiele starannie wykonanych i pomocnych ilustracji. Wyjątek stanowi rys. 3.17., który jest nieczytelny z powodu braku opisu/identyfikacji warstw widocznych na zdjęciu SEM. Co więcej, w tekście pracy Czytelnik jest odsyłany do rys. 3.17 mającego demonstrować krawędź próbki z płaszczyzną (10.0) dla GaN, podczas gdy podpis pod rysunkiem wskazuje na obraz SEM krawędzi próbki AlN.

Rozprawa doktorska ma charakter metodyczny z celem opracowania nowych metod i technik badawczych wykorzystujących wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską. W pracach nad nową metodą badawczą czy pomiarową musimy mieć na uwadze to, z jaką dokładnością otrzymamy będziemy wyznaczane/mierzone wielkości. W omawianym rozdziale można było zamieścić ogólną informację o ocenie niepewności pomiaru. Wprowadzenie w rozdziale równania Bragga umożliwiło już przeprowadzenie prostej analizy błędów, choćby błędu w określeniu odległości międzypłaszczyznowej czy parametrów komórki elementarnej. Obie wymienione wielkości charakteryzują deformację sieci krystalicznej wywołaną obecnością w materiale struktury defektowej. Analizę otrzymanych danych eksperymentalnych prowadzoną w celu wyznaczenia odpowiednich wielkości charakteryzujących badaną strukturę krystaliczną realizuje się poprzez porównanie obliczonych teoretycznie i zmierzonych obrazów dyfrakcyjnych. Wykonuje się to z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego, w którym zaimplementowane są odpowiednie procedury symulacji obrazów dyfrakcyjnych oraz procedury dopasowania modeli do danych eksperymentalnych. Istotne jest tu zatem to, według jakich kryteriów ocenia się jakość dopasowania obu obrazów dyfrakcyjnych. Możliwe jest ilościowe oszacowanie aproksymacji obserwowanego rozkładu natężenia promieniowania rentgenowskiego refleksów przy użyciu czynników niepewności czy choćby przez dyfrakcyjny obraz różnicowy. Informację na ten temat można było zamieścić w tym rozdziale. Praca niewątpliwie zyskałaby jeszcze na wartości, szczególnie w oczach studentów i młodych pracowników naukowych chcących się zajmować lub zajmujących się badaniem realnej struktury krystalicznej metodami wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Aby zrealizować cel pracy doktorskiej, Autor zaplanował staranny program badawczy. Oryginalne wyniki badań Doktoranta uzyskane za pomocą nowoczesnych technik eksperymentalnych oraz ich analiza w oparciu o dane literaturowe zostały przedstawione

w rozdziałach 4., 5. i 6. Każdy z tych rozdziałów zawiera wstęp teoretyczny umiejętnie wprowadzający Czytelnika w problematykę.

W Rozdziale 4. Autor w skrócie i rzeczowo scharakteryzował główne typy defektów oraz metody określania gęstości dyslokacji, ze szczególnym uwzględnieniem rentgenowskich metod wyznaczania gęstości dyslokacji śrubowych i krawędziowych. Następnie opisał i zastosował w badaniach wybranych próbek (GaN/szafir, AlN/szafir, AlGaN/AlN/szafir i GaN/GaN Ammono) opracowaną w ramach pracy doktorskiej własną metodę wyznaczania gęstości dyslokacji krawędziowych wykorzystującą geometrię krawędziową do bezpośredniego pomiaru refleksów od płaszczyzn prostopadłych do powierzchni próbki oraz metodę Ayersa i/lub Williamsona-Halla do analizy otrzymanych danych (tj. wartości szerokości połówkowych refleksów niezbędnej do określenia gęstości dyslokacji). Rozdział ten oprócz wielu oryginalnych wyników zawiera również bardzo cenną informację metodyczną znacząco podnoszącą wartość pracy.

Co do zawartości Rozdziału 4. można mieć pewne drobne zastrzeżenia dotyczące estetyki i przekazu informacji. Obejmuje to ilustracje, a w pierwszym rzędzie rys. 4.17, 4.24 i 4.33. Obraz TEM na rys. 4.17 jest mało przejrzysty, a miał posłużyć jako ilustracja obrazu badanej próbki z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Brak jest wystarczającego opisu rysunku. Rys. 4.24 powinien być poddany pewnej obróbce graficznej – usunięciu niepotrzebnego czarnego tła oraz naniesieniu oznaczeń/identyfikatorów obu materiałów w taki sposób, jak to zrobiono np. na rys. 4.30. Podobnej obróbce graficznej powinien być poddany obraz SEM na rys. 4.33. Osobny problem stanowi rys. 4.39 przedstawiający krzywą odbicia dyfrakcyjnego (*rocking curve*) struktury warstwowej AlGaN/AlN/szafir. Pomiar wykonano w celu określenia składu chemicznego procentowego warstwy wierzchniej. W tekście pracy Czytelnik może przeczytać iż „... Analiza polega na modyfikacji parametrów warstwy – składzie oraz grubości, aż do osiągnięcia najbardziej zbliżonych do siebie przebiegów krzywych: zmierzonej i teoretycznej ...”. Na rys. 4.39 krzywa eksperymentalna jest przedstawiona w kolorze granatowym, a teoretyczna – w czerwonym. Porównując obie krzywe Czytelnik może odnieść mylne wrażenie o słabej jakości ich dopasowania. Rysunek ten powinien być poprawiony poprzez zmianę skali intensywności i/lub wprowadzenie wstawek z fragmentami obu pików, począwszy od wartości poniżej szerokości połówkowej pików aż do jego maksimum. Możliwe, że w tym przypadku wystarczyłoby dodanie różnicowego obrazu dyfrakcyjnego. W pierwszym przybliżeniu położenie pików zależy będzie od wielkości parametru komórki elementarnej materiału, a przez to od składu chemicznego warstwy, zaś szerokość połówkowa – od grubości warstwy i jej struktury defektowej. Tabele nr 4.1, 4.2, 4.4, 4.5, 4.7, 4.8 i 4.11 zawierają wartości parametrów zmierzonych krzywych odbicia dyfrakcyjnego badanych warstw epitaksjalnych – szerokości połówkowe zarejestrowanych refleksów. Wielkości zmierzone lub wyznaczone z pomiarów obarczone są błędem i dlatego każdorazowo należy przeprowadzić ocenę niepewności pomiaru. Z jak poważnym problemem można mieć do czynienia przy wyznaczaniu wartości parametrów refleksów, widać już na rys. 4.42, który przedstawia krzywe odbicia dyfrakcyjnego struktury warstwowej AlGaN/AlN/szafir z przekrywającymi się refleksami od obu warstw. Powyższe tabele powinny zatem przedstawiać wartości szerokości połówkowej refleksów wraz z błędami ich wyznaczenia.

Z uwagi na charakter rozprawy doktorskiej, jak również wysokiej rangi laboratoria, w których prowadzono prace doświadczalne, można było wyznaczyć położenia kątowne 2θ zarejestrowanych refleksów, a nie korzystać z krystalograficznej bazy danych służącej do wstępnej identyfikacji faz. Takie wyznaczone wartości parametrów komórki elementarnej materiałów badanych warstw epitaksjalnych można byłoby wówczas porównać z odpowiednimi parametrami zawartymi w kartach JCPDS.

Rozdział 5. poświęcony jest drugiej części celu rozprawy doktorskiej, a mianowicie opracowaniu nowej metody pozwalającej na określenie parametrów komórki elementarnej i wynikających z nich wartości odkształceń i naprężeń sieci krystalicznej. Po krótkim i zwięzłym wprowadzeniu obejmującym podstawowe terminy z zakresu odkształcenia i zdefiniowaniu pojęcia naprężenia w sieci krystalicznej wraz z jego podziałem w wysoce niedopasowanych strukturach, problematykę powstawania naprężeń i odkształceń w strukturach epitaksjalnych (Podrozdział 5.1.) Autor opisał metody wyznaczania wartości naprężenia i odkształceń w materiałach polikrystalicznych (Podrozdział 5.2.) i strukturach epitaksjalnych (podrozdział 5.3.). Doktorant zwrócił uwagę na trudności związane z precyzyjnym wyznaczeniem wartości parametru komórki elementarnej a w przypadku struktur krystalicznych opisywanych w układzie heksagonalnym. Po omówieniu powszechnie stosowanych metod wyznaczania parametru komórki elementarnej a w takich strukturach krystalicznych (metodach pośrednich, takich jak np. poprzez pomiar krzywych odbicia dyfrakcyjnego od wysokokątowych płaszczyzn asymetrycznych, i bezpośrednich, np. z pomiaru map rozkładu intensywności w przestrzeni sieci odwrotnej) Autor zaprezentował opracowaną w ramach rozprawy doktorskiej metodę polegającą na wykorzystaniu pomiarów prowadzonych od krawędzi próbki. Ta część Rozdziału 5. zawiera szczegółowy opis metody bezpośredniego wyznaczenia wartości parametrów komórki elementarnej oraz niezbędne wzory.

Podrozdział 5.4. przedstawia wyniki pomiarów naprężenia i odkształceń w polikrystalicznych perowskitach $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Analizie poddano trzy próbki różnego pochodzenia: pierwszą wykonano w konwencjonalnej syntezie, drugą nowatorską syntezą (opisaną w pracy [124], której współautorem jest Doktorant), a trzecia pochodziła od dostawcy komercyjnego. Zmierzono dyfraktogramy proszkowe w zakresie kątownym 2θ od 10° do 75° z krokiem 0.0131° . W celu identyfikacji składu fazowego badanych materiałów wykorzystano krystalograficzną bazę danych JCPDS. Następnie przeprowadzono wskaźnikowanie dyfraktogramów. Wartości odkształceń sieci krystalicznej określono na podstawie analizy refleksów 110, 220 i 330, wykorzystując metodę zaproponowaną przez Y. Zhao i J. Zhang, a opisaną w Rozdziale 5.2. Wartości wielkości kryształitów zostały określone metodą Williamsona-Halla.

Wyniki pomiarów naprężenia i odkształceń w strukturach epitaksjalnych zaprezentowano w Rozdziale 5.5. Badaniom poddano próbki czterech warstw AlN o różnej grubości ($0.25\ \mu\text{m}$, $0.50\ \mu\text{m}$, $1.00\ \mu\text{m}$ i $1.50\ \mu\text{m}$). W celu wyznaczenia parametru komórki elementarnej c zarejestrowane zostały krzywe odbicia dyfrakcyjnego refleksów 00.2, 00.4 i 00.6 w trybie pomiarowym trój-odbiciowym oraz mapy rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej refleksów 00.2 i 00.4 (Podrozdział 5.5.1.). W pierwszym wypadku wartości parametrów c zostały obliczone dwoma metodami opisanymi w Rozdziale 5.3 – metodą jednego refleksu, korzystając ze wzoru i danych pozyskanych z analizy pojedynczych refleksów oraz metodą trzech refleksów tj. metodą graficzną z wykorzystaniem

danych z analizy trzech refleksów. Do bezpośredniego wyznaczenia wartości parametrów komórki elementarnej $c=1/Q_x$ warstw AlN z map rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej określono niezbędne do tego celu położenie Q_x wierzchołka refleksu 00.2 i 00.4..

W celu wyznaczenia parametru sieciowego a zastosowana została unikalna metoda wykorzystująca pomiary refleksów dyfrakcyjnych w geometrii krawędziowej. Analizie poddane zostały refleksy zarejestrowane w trybie trój-odbiciowym oraz mapy rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej. W pierwszym przypadku analizie poddano refleksy 10.0, 20.0 i 30.0, a wartości parametrów a zostały obliczone dwoma metodami zastosowanymi poprzednio do wyznaczenia wartości parametrów c – metodą jednego refleksu i trzech refleksów. W przypadku drugim analizie poddano mapy rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego refleksów od płaszczyzn (10.0) i (11.0). Uzyskane dane poddane zostały stosowanej analizie i dyskusji, uwzględniając ocenę niepewności pomiaru. Rozdział 5. kończy zwięzłe podsumowanie wyników. Rozdział ten, podobnie jak poprzedni, zawiera cenne wskazówki metodyczne.

Rozdział 5. nie jest wolny od drobnych błędów. W Podrozdziale 5.2. poświęconym wyznaczaniu naprężenia i odkształceń w materiałach polikrystalicznej nie wspomniano słowem o metodzie Rietvelda (podstawowej metodzie uściślenia parametrów komórki elementarnej w dyfraktometrii proszkowej) umożliwiającej określenie wielkości kryształitów i deformacji ich sieci krystalicznej. Dyfraktometria proszkowa i metody analizy dyfraktogramów dostarczają nam wiele cennych możliwości wyznaczania tych wielkości z uwzględnieniem ich anizotropii. Można było również pokrótce opisać metodę Williamsona-Halla, tak często wykorzystywaną przez Doktoranta w pracy. Oczywiście, tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej dotyczy wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej i mało uzasadnione byłoby rozpisywanie się w niej o metodach pomiarów i analizy stosowanych w dyfraktometrii proszkowej, nie mniej jednak temat ten został poruszony. Uważam, że wysoka jakość recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej nie uległaby obniżeniu, gdyby pominąć wątek materiałów proszkowych, tzn. Podrozdział 5.2. i 5.4. Zwłaszcza, że w Podrozdziale 5.4. zaobserwowałem kilka uchybień. Przede wszystkim płaszczyzny (110), (220), (330) i (440) nie należą do tej samej rodziny płaszczyzn i nie można ich skrótowo zapisać jako $\{110\}$. Refleksy na dyfraktogramach przyjęto opisywać poprzez podanie ich indeksów, a nie podanie oznaczeń płaszczyzn krystalograficznych (rys. 5.12). Indeksy refleksów podaje się bez nawiasów (rys. 5.13). Oczywiście, wszystkie wartości zmierzone lub wyznaczone z pomiarów obarczone są błędem. W tabelach 5.1. i 5.2. nie uwzględniono tego. Wymienione tu problemy występują w całym Rozdziale 5.

W celu wyznaczenia parametrów komórki elementarnej sieci krystalicznej materiałów badanych warstw z zastosowaniem map rozkładu intensywności promieniowania rentgenowskiego w przestrzeni sieci odwrotnej należy określić na nich bezwzględne położenie wierzchołka refleksu. Wielce przydatną informacją w tej pracy metodycznej byłoby wskazanie, jaką metodą posługiwał się w tym celu Autor. Nieco uwagi należałoby poświęcić w tym wypadku również ocenie niepewności pomiaru. W mojej opinii Doktorant powinien kontynuować prace objęte Rozdziałami 4. i 5. w celu przeprowadzenia pełnego procesu walidacji swoich obu metod wykorzystujących geometrię krawędziową pomiaru.

Rozdział 6. obejmuje problematykę trzeciej części celu rozprawy doktorskiej, a mianowicie opracowanie nowej metody pozwalającej na określenie grubości struktur niskowymiarowych.

Opracowanie szybkiej i dogodnej metody diagnostyki epitaksjalnych struktur kwantowych w pracach technologicznych (np. przy wytwarzaniu supersieci) jest bardzo ważnym i wciąż aktualnym zagadnieniem. W szczególności dotyczy to prac związanych z precyzją kontroli parametrów wzrostu warstw mających zapewnić realizację zakładanego wzoru struktur. Stosowane w laboratoriach metody analizy budowy takich struktur epitaksjalnych są czasochłonne i wymagają specjalistycznej wiedzy, stąd też wynika konieczność opracowania metod upraszczających i przyspieszających cały ten dodatkowy proces w pracach technologicznych. Omawiany rozdział poświęcony jest usprawnieniu procesu badania budowy struktur periodycznych poprzez zastosowanie transformaty Fouriera w analizie krzywych odbicia dyfrakcyjnego. Autor w sposób zwięzły i rzeczowy wprowadza Czytelnika w problematykę, przedstawiając niezbędną informację z zakresu analizy sygnału z wykorzystaniem transformaty Fouriera (Podrozdział 6.1.), wskazując na podobieństwo pojawiających się oscylacji na ogonach krzywych odbicia dyfrakcyjnego z sygnałem okresowych mogącym być poddany analizie z zastosowaniem szybkiej transformaty Fouriera (Podrozdział 6.2.), by ostatecznie omówić wykorzystanie FFT do szybkiego i efektywnego wyznaczenia grubości warstw epitaksjalnych. Po wskazaniu głównych ograniczeń omawianej metody wynikających z jakości pomiarów XRD i po wprowadzeniu równań Tagaki-Taupina (Podrozdział 6.3.) Autor przeszedł do opisu działania algorytmu wyznaczenia grubości warstw epitaksjalnych, opracowanego przez siebie w ramach pracy doktorskiej. Opis działania algorytmu zaprezentowany został na przykładzie badań przeprowadzonych dla trzech struktur epitaksjalnych zawierających trzy studnie kwantowe GaInNAs/GaAs otrzymane metodą epitaksji ze związków metaloorganicznych. Wszystkie badane struktury należały do jednej serii technologicznej i różniły się jedynie szerokością studni kwantowych.

Opracowany algorytm został podzielony na dwa etapy: pierwszy - wyznaczenie zależności: grubość periodu QW/bariera a położenie prążka w widmie FFT, drugi – wyznaczenie grubości nowej struktury. Każdy z etapów podzielony został na zadania (podetapy). Etap pierwszy obejmował: pomiar krzywych dyfrakcyjnych metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (konfiguracja trój-odbiciowa), symulację krzywych odbicia dyfrakcyjnego, dobór odpowiedniego zakresu FFT, wyznaczenie położenia najbardziej intensywnego prążka w widmie FFT i wyprowadzenie równania wiążącego grubość periodu QW/bariera z położeniem prążka w widmie FFT. Drugi etap działania algorytmu, czyli wyznaczenie grubości nowej struktury, obejmował: pomiar krzywych odbicia dyfrakcyjnego, dobór odpowiedniego zakresu FFT, wyznaczenie położenia prążka o największej intensywności, podstawienie wartości jego położenia w widmie FFT do otrzymanej wcześniej zależności wiążącej grubość periodu QW/bariera z położeniem prążka w widmie FFT, a następnie odczytanie wartości grubości periodu QW/bariera.

Algorytm postępowania przedstawiony został w sposób przejrzysty. Jak doskonale widać, umożliwia on szybką analizę struktur wykonanych w tych samych warunkach technologicznych. Przedstawiona metoda zapewnia szybką analizę zmian grubości struktur wykonanych seryjnie przy zmianie ich parametrów geometrycznych – grubości periodu QW/bariera.

Rozdział 6. wymaga kilku dodatkowych komentarzy. Niewątpliwie zyskałby on jeszcze na swojej wartości, gdyby przeprowadzono stosowne obserwacje TEM badanych struktur w celu wyznaczenia wielkości grubości poszczególnych warstw i porównania ich z wartościami wyznaczonymi w badaniach XRD. Rysunek (rys. 6.4), w którym zamieszczono jedyny obraz TEM, posiada tylko charakter poglądowy. Zapomniano również o analizie i dyskusji błędów otrzymanych wyników. Wartości grubości trzech studni kwantowych z barierami podano bez wskazania błędu ich wyznaczenia. Powyższe dotyczy również „linii trendu” wyznaczonej w pierwszym etapie algorytmu (rys. 6.15).

W mojej ocenie, problematyka zawarta w Rozdziale 6. mogłaby być z powodzeniem objęta tematem osobnej rozprawy doktorskiej (z procesem pełnej walidacji ze wszystkimi etapami charakterystyki metody, a w tym oceny niepewności pomiaru) i to bez jakiegokolwiek uszczerbku dla wysokiej jakości recenzowanej pracy. Należy zwrócić uwagę na to, że Czytelnik może odnieść wrażenie, iż prace nad omawianym algorytmem nie są w pełni zakończone i wymagają kontynuacji. Rozdział zawiera szczegółowy opis algorytmu, jednak demonstracja jego działania w praktyce została przedstawiona na przykładzie trzech rzeczywistych struktur epitaksjalnych i trzech modelowych (teoretycznych) oraz wstępnej analizie „zdolności rozdzielczej” zaproponowanej metody bazującej na wynikach otrzymanych jedynie dla kolejnych trzech modelowych (teoretycznych) struktur epitaksjalnych. Demonstracja działania opracowanego algorytmu powinna być przeprowadzona na rzeczywistych próbkach, tak jak to zrobiono dla wykazania powtarzalności otrzymywanych wyników etapu pierwszego (rys. 6.12). Pomocną ilustracją pojawiającego się tu problemu może być rys. 6.15 prezentujący wyniki pochodzące z badań i symulacji. Kluczowy jest rozrzut obu grup punktów: pochodzących z eksperymentu i symulacji.

5. Główny cel i osiągnięcia Autora

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych metod i technik badawczych, które pozwolą na określenie parametrów strukturalnych badanych warstw epitaksjalnych, takich jak: gęstości dyslokacji, parametry sieciowe i wynikające z nich wartości odkształceń i naprężeń sieci krystalicznej oraz grubości struktur niskowymiarowych

Autor doskonale wywiązał się z postawionych przed sobą zadań i osiągnął założony cel. Opracował:

- nowatorską metodę wyznaczenia gęstości dyslokacji krawędziowych przy zastosowaniu geometrii krawędziowej w pomiarach z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej,
- metodę bezpośredniego wyznaczenia parametru sieciowego a przy pomocy pomiarów prowadzonych od krawędzi próbki, a tym samym opracował metodę analizy odkształceń i naprężeń w warstwach epitaksjalnych,
- algorytm wykorzystujący transformatę Fouriera, pozwalający na określenie grubości periodu osadzanych warstw struktur studni kwantowych.

Dwie spośród tych trzech metod (zaproponowany algorytm postępowania można traktować jako metodę wyznaczenia wartości grubości periodu warstw) zostały opublikowane w recenzowanych i wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Autor zaprojektował uchwyt na próbki, który umożliwił wykonanie pomiarów w geometrii krawędziowej (główniej geometrii pomiarów rentgenowskich prowadzonych w ramach realizacji celu rozprawy doktorskiej), a następnie wykonał go techniką druku 3D.

Recenzowana rozprawa zawiera również szereg wartościowych wyników badań, co z pewnością stanowić będzie kompendium wiedzy, zarówno dla badaczy zajmujących się diagnostyką defektów w epitaksjalnych warstwach półprzewodników, jak i technologów bezpośrednio zaangażowanych w proces wytwarzania tych struktur.

Wartość merytoryczną rozprawy oraz jej walory poznawcze oceniam zdecydowanie pozytywnie.

Powyższe drobne uchybienia i przeoczenia oraz błędy interpunkcyjne i językowe, zawarte w recenzowanej pracy, w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę jej wartości merytorycznej i wagi otrzymanych wyników.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana dysertacja Pana mgr. inż. Łukasza Pawlaczyka stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Praca zawiera aktualne i interesujące rozwiązania o charakterze metodycznym i eksperymentalnym, opis prawidłowo przeprowadzonego procesu badawczego z właściwie wyciągniętymi wnioskami i estetyczną prezentacją wyników. Autor wykazał się umiejętnością pracy z wykorzystaniem danych literaturowych, doboru metod badawczych oraz umiejętnością przeprowadzenia pomiarów i interpretacji ich wyników.

Opanowanie wymagającej techniki badawczej, jaką jest wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska, oraz opracowanie bezpośredniej metody wyznaczania wartości gęstości dyslokacji krawędziowych, parametrów sieciowych, a przez to odkształcenia sieci krystalicznej, jak również usprawnienie procesu analizy struktur periodycznych przez zastosowanie transformaty Fouriera w analizie krzywych odbicia dyfrakcyjnego, jest imponujące i zasługuje na szczególne podkreślenie. Docenić należy również to, że w celu realizacji pomiarów w konfiguracji krawędziowej Autor zaprojektował, a następnie wykonał odpowiedni uchwyt na próbki.

Doktorant udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie oraz, że jest doświadczonym fizykiem eksperymentatorem, zdolnym do samodzielnego rozwiązywania postawionych sobie zadań, biegle posługując się przy tym dostępnymi zaawansowanymi metodami pomiarowymi. W mojej ocenie praca nad zagadnieniami w obrębie tematyki prezentowanej przez Doktoranta powinna być kontynuowana w Jego dalszej pracy naukowej.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzowania rozprawa wnosi cenny wkład do rozwoju metod badania realnej budowy atomowej materiałów półprzewodnikowych oraz epitaksjalnych struktur kwantowych i spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne. Wnoszę równocześnie o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.

Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr. inż. Łukasza Pawlaczyka spełnia kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku i rekomenduję Radzie Dyscypliny Naukowej Automatyki, Elektroniki i Elektrotechniki Politechniki Wrocławskiej dopuszczenie Pana mgr. inż. Łukasza Pawlaczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zbigniew Świątek

