

prof. dr hab. Antoni Ciszewski
Uniwersytet Wrocławski
Wydział Fizyki i Astronomii
Instytut Fizyki Doświadczalnej
pl. Maksa Borna 9
50-204 Wrocław

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Dominiki Majchrzak zatytułowanej
„Charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych
na bazie azotku galu”**

Zgodnie z decyzją Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, która wybrała mnie na recenzenta, przedstawiam pisemną ocenę rozprawy doktorskiej pani mgr Dominiki Majchrzak. Promotorem w postępowaniu o nadanie stopnia jest pan prof. dr hab. Detlef Hommel, promotorem pomocniczym pani dr Edyta Piskorska-Hommel a opiekunem pomocniczym pan dr hab. Miłosz Grodzicki. Praca napisana w języku polskim, powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, we współpracy z Siecią Badawczą Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii. Składa się z ośmiu rozdziałów. W rozdziale siódmym Doktorantka przedstawiła swój dorobek naukowy w formie spisu publikacji, których jest współautorem, oraz spisu konferencji, na których przedstawiała wyniki swoich badań (w formie referatów lub plakatów – około dziesięciu takich wystąpień). Publikacje własne to 10 prac wieloautorskich, opublikowanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach o zasięgu światowym, w okresie od 2019 do 2022 roku. W przypadku 5 prac Doktorantka jest pierwszym autorem. Jedenasta praca jest aktualnie recenzowana. Rozdział siódmy kończy informacja, że od 17.05.2021 r. pani mgr Majchrzak jest kierownikiem trzydziestosześcioletniego projektu badawczego w ramach konkursu PRELUDIUM 19. **Jak na doktoranta, jest to dorobek naukowy godny podziwu.**

Przedmiotem ocenianej dysertacji są wyniki badań struktury elektronowej, atomowej i morfologii materiałów półprzewodnikowych otrzymywanych metodami MBE i/lub MOVPE

na bazie azotku galu i azotku glinu. W szczególności półprzewodników dwuskładnikowych: p-GaN i AlN, trójskładnikowych: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ i $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$ oraz czteroskładnikowego $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{As}_y$, jak również wybranych heterostruktur elektronicznych wytworzonych z tych materiałów. **Wybór przedmiotu badań uważam za bardzo trafny.** Są to bowiem materiały nowoczesne, już stosowane w urządzeniach komercyjnych lub mające duży potencjał aplikacyjny.

Z lektury rozdziału pierwszego „PRZEDMIOT I CEL ROZPRAWY” wnioskuję, bo nie jest to wyartykułowane wprost, że celem pracy doktorskiej była realizacja, sformułowanych w tym rozdziale, następujących zadań badawczych: (I) zbadanie wpływu zanieczyszczeń O i C oraz różnych technik czyszczenia powierzchni na położenia maksimum pasma walencyjnego p-GaN; (II) wykazanie, że technika pulsacyjnego osadzania Al podczas wzrostu AlN metodą MBE dobrze wpływa na własności strukturalne i optyczne osadzanych na takich podłożach heterostruktur ze studniami kwantowymi $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$; (III) zbadanie kinetyki wzrostu warstw AlGaN osadzanych metodą MBE w reżimie kropli galowych; (IV) zbadanie wpływu grubości warstwy gradientowej typu p na własności elektronowe warstwy p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; (V) zbadanie roli As przy wzroście mikrokolumn GaN; (VI) zbadanie stabilności temperaturowej przerwy energetycznej trójskładnikowego związku $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$; (VII) zbadanie, jak skład chemiczny czteroskładnikowych związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{As}_y$ wpływa na ich strukturę elektronową w aspekcie inżynierii pasmowej. Realizacja zadań (I)-(IV) miała w założeniu zbadanie warstw epitaksjalnych różnych związków typu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ w aspekcie optymalizacji struktur DUV LED. Realizacja zadań (V)-(VII) – przedstawienie potencjału aplikacyjnego nowych materiałów półprzewodnikowych bazujących na trójskładnikowych związkach chemicznych $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$ i czteroskładnikowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{As}_y$.

Przedstawione w dysertacji wyniki badań uzyskano stosując różne techniki badawcze, zarówno doświadczalne jak i obliczeniowe. Strukturę atomową kontrolowano technikami dyfrakcyjnymi RHEED oraz mikroskopowymi HRSTEM-HAADF; skład chemiczny i morfologię: XPS, HRXRD, STEM, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), HRSTEM, a nawet SIMS; strukturę elektronową badano technikami: XPS, fotoluminescencji i katodoluminescencji, metodami opartymi na pomiarach elektro-transportowych na bazie efektu Halla, pomiarach absorpcji i metodą CPD; topografię powierzchni technikami: SEM, AFM. Za pomocą

programu NextNano wykonano obliczenia koncentracji dziur dla struktur kontaktowych z różnymi grubościami warstwy gradientowej p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Na stronie szóstej swojej dysertacji Doktorantka wyjaśnia jaki jest jej wkład w prezentowane wyniki badań. W swoim wyjaśnieniu deklaruje, że wykonała pomiary XPS i AFM oraz przeprowadziła analizę uzyskanych wyników. Warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ były hodowane przez nią za pomocą MBE. Asystowała przy pomiarach, a później wykonywała pomiary efektu Halla oraz badała powierzchnie próbek przy użyciu SEM. Przeprowadziła analizę dyfraktogramów XRD za pomocą programu X'Pert Epitaxy. Obliczyła modelowe wartości przerw energetycznych i ładunku elektrycznego za pomocą programu NextNano. Opracowała technikę czyszczenia powierzchni warstw epitaksjalnych na bazie azotku galu rozrzedzanych arsenem.

Biorąc pod uwagę powyższe oświadczenie i na podstawie przedstawionych w piątym rozdziale dysertacji wyników badań oraz opisanych w rozdziale trzecim metod wzrostu struktur epitaksjalnych, a w rozdziale czwartym sposobach charakteryzacji tych struktur, mogę stwierdzić, że **Doktorantka zna podstawy fizyczne i potrafi korzystać z metody MBE w zakresie wytwarzania omawianych w dysertacji materiałów półprzewodnikowych**. Należy podkreślić, że MBE jest obecnie szeroko stosowana w produkcji urządzeń półprzewodnikowych i powszechnie uważa się tę metodę za jedno z podstawowych narzędzi, które przyczyniły się do rozwoju nanotechnologii. Widać, że w toku badań związanych z pracą doktorską, **Doktorantka miała okazję zapoznać się szeregiem bardzo nowoczesnych technik charakteryzacji warstw epitaksjalnych. W szczególności bardzo dobrze opanowała techniki pomiarowe XPS, AFM oraz nauczyła się wykonywać pomiary elektro-transportowe oparte na zjawisku Halla**. Techniki te są czułe w skali nanometrowej oraz pozwalają w stosunkowo prosty sposób uzyskiwać informacje niedostępne lub trudniej dostępne innymi technikami.

W rozdziale piątym Doktorantka przedstawiła wyniki badań składających się na jej dysertację. W pierwszej części, którą stanowią cztery pierwsze podrozdziały 5.1.1 – 5.1.4, prezentuje i dyskutuje wyniki badań warstw epitaksjalnych, które mogą znaleźć zastosowanie w optymalizacji struktur DUV LED. Pierwszy podrozdział tej części poświęcony jest wpływowi zanieczyszczeń O i C na położenie maksimum pasma walencyjnego p-GaN. Ciekaw jestem jakiego rodzaju widma zostały pokazane na Rys. 5.1-2? Drugi podrozdział

zawiera wyniki charakteryzacji warstw epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ otrzymanych metodą MBE przy zastosowaniu pulsacyjnego osadzania Al. Czy mapy na Rys. 5.1-9 pochodzą z pracy [123]? Czym różniłyby się mapy sieci odwrotnej od tych pokazanych na Rys. 5.1.-9, gdyby obie badane struktury nie były „w pełni” naprężone lub wcale nie były naprężone? W trzecim podrozdziale zostały przedstawione badania dotyczące wbudowywania się Al w warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ osadzone metodą MBE w różnych reżimach. Brakuje mi w tym przedstawieniu informacji jak została zdefiniowana wielkość „stosunek III/N”? Podrozdział 5.1.4 dotyczy badań osadzanych metodą MOVPE gradientowych warstw kontaktowych p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Druga część rozdziału 5 jest poświęcona wynikom badań trójskładnikowych związków chemicznych $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$ i czteroskładnikowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{As}_y$. W podrozdziale 5.2.1 Doktorantka przedstawia wyniki badań wpływu As na powstawanie i wzrost dwunastościennych mikrokolumn GaN oraz wyniki badań dotyczących wykorzystania takich mikrokolumn jako ostrzy próbnikowych AFM. Recenzent chętnie by się dowiedział z jakich etapów składa opracowana przez Doktorantkę „trój etapowa” procedura czyszczenia powierzchni warstw $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$, pozwalająca na „prawidłowe badanie własności” tych warstw i jaki konkretnie czynnik o tej prawidłowości lub nieprawidłowości decyduje. Kolejny podrozdział zawiera wyniki badań wpływu As na stabilność temperaturową pasma wzbronionego w warstwach epitaksjalnych $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$. W ostatnim podrozdziale 5.2.3 zostały zreferowane wyniki pokazujące w jaki sposób zawartością As i Al można regulować szerokość przerwy energetycznej w $\text{GaN}_{1-y}\text{As}_y$ i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_{1-y}\text{As}_y$, co mogłoby znaleźć zastosowanie w inżynierii pasm energetycznych w urządzeniach optoelektronicznych zbudowanych na bazie tych związków. **Zgromadzony w pracy doktorskiej materiał doświadczalny jest bardzo obszerny i różnorodny. Bardzo wysoko oceniam wartość naukową zreferowanych w dysertacji wyników, które uważam za oryginalne i interesujące. Wiele przedstawionych w pracy badań zostało wykonanych po raz pierwszy. Szczególnie spodobały mi się te, które pokazują jak nowe, wieloskładnikowe materiały półprzewodnikowe mogą zostać wykorzystane w inżynierii pasm. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania pokazują również jak dalece efekty powierzchniowe dominują właściwości fizykochemiczne nowoczesnych półprzewodników wieloskładnikowych.**

Chciałbym podkreślić, że praca jest starannie zredagowana. Mam tylko dwa zastrzeżenia dotyczące redakcji. Bardzo mnie irytowały preambuły jakimi Doktorantka

opatrzyła każdą z siedmiu sekcji rozdziału 5, informujące skąd pochodzą zawarte w tej sekcji (podrozdziale) informacje. Należy mieć więcej zaufania do czytelnika. Wystarczy mu zacytować odpowiednią pracę, np. D6 w dorobku naukowym albo ¹⁵¹ w cytowanej literaturze i znajdzie źródło. Oceniana tu praca powstała w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” stąd jest bardziej eklektyczna niż normalna praca doktorska. Dlatego wydaje mi się, że Autorka dysertacji powinna bardziej zadbać o jej redakcyjną jednorodność, chociażby stosując jeden typ nazewnictwa badanych związków zamiast trzech (np. AlGa₂N, Al(Ga)₂N, Al_yGa_{1-y}N – czy to są trzy różne grupy związków chemicznych?).

Wszystkie sformułowane przez Doktorantkę w pierwszym rozdziale dysertacji zadania zostały zrealizowane. Wynikające z nich i przedstawione w dysertacji wnioski wskazują, że zbadane materiały oraz użyte procedury otrzymywania i optymalizacji własności fizykochemicznych tych materiałów mogą być wykorzystane w technologiach wytwarzania urządzeń optoelektronicznych. Na podstawie przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej uważam, że Doktorantka posiada niezbędne kwalifikacje wymagane od fizyka ze stopniem naukowym doktora.

Konkludując przedstawianą opinię stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr Dominiki Majchrzak zatytułowana „Charakteryzacja strukturalna i elektryczna związków półprzewodnikowych na bazie azotku galu” oraz osiągnięcia naukowe Doktorantki spełniają wszystkie kryteria stawiane kandydatom do stopnia doktora w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie pracy do obrony a jej Autorkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 9 stycznia 2023 roku.



prof. dr hab. Antoni Ciszewski