

**Recenzja rozprawy doktorskiej
dla Rady Naukowej Wydziału Nowych Technologii i Chemii
Wojskowej Akademii Technicznej**

Tytuł rozprawy: *Optymalizacja heterostrukтуры półprzewodnikowej fotodiody z HgCdTe otrzymanej metodą MOCVD o wysokiej wykrywalności i pracującej bez chłodzenia kriogenicznego w zakresie spektralnym od 2 μm do 3,5 μm*

autor rozprawy: mgr inż. Jan Jakub Sobieski
Promotor płk. prof. dr hab. inż. Małgorzata Kopytko
Promotor pomocniczy: dr inż. Waldemar Gawron

1. Wstęp – aktualność rozprawy doktorskiej, teza pracy

W ostatnich dziesięcioleciach obserwujemy szybki rozwój technologii informatycznych IT, który uwarunkowany jest przede wszystkim rozwojem mikroelektroniki i optoelektroniki. Te dwie wymienione dziedziny związane są z rozwojem badań podstawowych z zakresu fizyki, postępem technologicznym i rozwojem inżynierii materiałowej. Przykładami zaawansowanych technologii są wprowadzone na rynek w ostatnich dwóch latach: procesor AMD Ryzen, w którym zastosowano 16 rdzeni i 32 wątki na bazie technologii Zen 4 z bazowym taktowaniem 4,3 GHz, szereg nowych laserów QCL na bazie złożonych heterostruktur AIIIIV, zaawansowane konstrukcje detektorów promieniowania, przeznaczone do systemów bezpieczeństwa, optotelekomunikacji bezprzewodowej np. typu FSO oraz układów do analizy obecności zanieczyszczeń czy składu materiałów, a także do zastosowań specjalnych.

Przedstawiona przez mgr inż. Jana Sobieskiego rozprawa doktorska, zrealizowana w ramach doktoratu wdrożeniowego (umowa między WAT i Vigo Photonics) ma charakter rozprawy interdyscyplinarnej - połączenie badań z zakresu fizyki, inżynierii materiałowej, elektroniki i wpisuje się w aktualny nurt badań związanych z rozwojem technologii IT oraz spełnia wszystkie wymagania związane z realizacją doktoratu wdrożeniowego.

W swoich wstępnych badaniach Autor rozprawy skoncentrował się na analizie prowadzenia procesu epitaksjalnego wzrostu warstw HgCdTe metodą IMP (Interdiffused Multilayer Process). określając ważne technologiczne ograniczenia tej metody. (różne szybkości wbudowywania się kadmu i telluru w stałej temperaturze procesu, konieczność przedmuchu gazem nośnym, czy zmiana procesu ograniczającego wzrost warstwy istotnego w technice CVD) oraz stosując metodę SIMS o zwiększonej rozdzielczości stwierdził, że proces

interdyfuzji może nie zachodzić do końca w parach warstw właściwych. To ograniczenie zostało potwierdzone przez Autora w analizie teoretycznej interdyfuzji. Wnioski z tej analizy są podstawą zaproponowania przez mgra inż. Jana Sobieskiego **oryginalnej tezy rozprawy doktorskiej**:

Wysokotemperaturowe wygrzewanie powzrostowe, oprócz ujednorodnienia składu molowego warstw epitaksjalnych HgCdTe, prowadzi do zmniejszenia koncentracji stanów pułapkowych. Efektem końcowym będzie poprawa parametrów wytwarzanych z nich detektorów.

2. Układ, zawartość merytoryczna i redakcja pracy

Swoje rozważania, rezultaty badań eksperymentalnych i wyniki analizy Autor przedstawił w pracy na 117 stronach wliczając wykaz literatury (wykaz zawiera 61 źródeł literaturowych) oraz wykaz stosowanych symboli i spis ilustracji. Szkoda że Autor nie zamieścił spisu stosowanych akronimów oraz spisu swojego dorobku publikacyjnego.

Praca składa się z wstępu, 4 rozdziałów i podsumowania. Rozdziały 1-2 mają charakter wprowadzenia w tematykę związaną z poprawą jakości parametrów użytkowych i charakterystyk wyjściowych fotodetektorów z heterostrukturą HgCdTe wytwarzaną techniką epitaksjalną z zastosowaniem źródeł metaloorganicznych MOCVD w Vigo. Autor zastosował najnowsze techniki badawcze w optymalizacji technologii i modyfikacji parametrów użytkowych badanych materiałów i heterostruktur oraz charakterystyk wyjściowych wytworzonych przyrządów testowych. Zaproponowana struktura rozprawy nie budzi zastrzeżeń. Na podkreślenie zasługuje zamieszczenie na końcu podrozdziałów najważniejszych osiągnięć badawczych oraz wniosków będących wynikiem prowadzonych badań. Usprawiedliwia to zamieszczenie na końcu pracy wyjątkowo krótkiego podsumowania z wnioskami końcowymi.

W **rozdziale 1** Autor dokładnie uzasadnia znaczenie heterostruktur HgCdTe w opracowaniu wysokotemperaturowych detektorów promieniowania w podczerwieni. W podrozdziałach 1.1, 1.2, i 1.3 przeprowadził analizę właściwości fizycznych wymienionych heterostruktur decydujących o ich szczególnym zastosowaniu. Podrozdziały 1.4, 1.5 i 1.6 dotyczą omówienia zjawiska generacji termicznej. Zgodnie z podstawami działania detektorów parametrem, który najlepiej opisuje jego jakość jest stosunek sygnału użytecznego do szumu. (parametr SNR) powiązany bezpośrednio z wielkością prądu nieużytecznego. Analizując w dalszych podrozdziałach parametry użytkowe fotodetektorów Autor słusznie dochodzi do wniosku, że kluczowe znaczenie dla usprawnienia działania detektorów ma identyfikacja składowych szumu i powiązanie ich ze

strukturą przyrządu i procesem technologicznym. Na obiektywną ocenę parametrów pracy fotodetektora i optymalizację jego parametrów, z uwzględnieniem specyficznych zastosowań, zawsze ważne jest odniesienie charakterystyki szumowej do określonego pasma. W swojej analizie szumów Doktorant skoncentrował się na fundamentalnym źródłem szumu jakim jest fotoprąd, na szumie cieplnym, szumie generacyjno-rekombinacyjnym GR oraz szumie $1/f$. W podrozdziale 1.6 Autor analizuje zasadność zastosowania heterostruktur HgCdTe w detekcji promieniowania podczerwonego, która wynika z niższego poziomu szumów. Istotnym elementem tej analizy jest uwzględnienie składu materiału oraz zjawisk wpływających na charakterystykę prądowo – napięciową I-U i parametry przyrządu. Wyniki badań teoretycznych umożliwiły Autorowi sformułowanie podstawowych założeń dla prawidłowej konstrukcji struktury przyrządowej (parametrów absorbera, poziomu domieszkowania i szerokości pasma zabronionego warstwy, przez którą wprowadzane jest światło, faktu że prąd ciemny zdominowany jest przez generację w objętości absorbera oraz wymagania względem warstw kontaktowych).

Rozdział 2 dotyczy omówienia przez mgr. inż. Jana Sobieskiego wybranych zagadnień teorii wzrostu MOCVD. Na wstępie należy podkreślić, że Doktorant w ramach pracy nie zajmował się wytwarzaniem struktur testowych, ani optymalizacją procesów ich wytwarzania. Technologia ta była opracowana wcześniej w ramach innych prac badawczych w Vigo. Dlatego moje uwagi skoncentruję tylko na dwóch zagadnieniach. Pierwsza dotyczy zbyt uproszczonego opisu techniki MOCVD. Autor omawiając podstawy procesu CVD nie wspomina nic o wyborze temperatury wzrostu tak, żeby określić tzw. okno temperaturowe epitaksji, z którym silnie powiązany jest wybór temperatury wygrzewania. Wyznaczając krzywą Arrheniusa pozwala na wyznaczenie energii aktywacji oraz stałej szybkości reakcji. Przebieg krzywej definiuje wstępny przedział temperatury epitaksji, w którym dominującym procesem jest transport masy do strefy krystalizacji i szybkość dyfuzji komponentów przez obszar przygraniczny do podłoża, co oznacza że inne procesy jak kinetyka reakcji powierzchniowych lub destrukcyjny rozkład warstwy epitaksjalnej jest silnie ograniczony. Brakuje mi uzasadnienie czym był podyktowany wybór temperatury epitaksji heterostruktury 350⁰C lub 400⁰C. Wyniki prowadzonych przez Doktoranta badań zawarte są w rozdziałach 3 i 4.

Rozdział 3 dotyczy optymalizacji wygrzewania homogenizującego warstw HgCdTe. Do badań wybrano struktury wykonane w laboratorium Vigo w temperaturze 400 ⁰C. Wstępne

badania nie ujawniły resztkowych wahań składu materiału po procesie wzrostu z zastosowaniem procesu interdyfuzji oraz zmniejszonej czułości szczytowej. Przeprowadzona została analiza procesu interdyfuzji ze szczególnym uwzględnieniem składu materiału, temperatury oraz ciśnienia par rtęci, z czym związana jest zmiana koncentracji defektów punktowych i współczynników dyfuzji. Wykazano że zmiana temperatury wzrostu z 350⁰C do 370⁰C i zmiany grubości pary warstw IMP nie prowadzą do całkowitego rozdyfundowania warstw heterostruktury co zostało potwierdzone badaniami SIMS. Autor zaproponował dla poprawy jednorodności dodatkowy proces wygrzewania, po wzroście heterostruktury, w temperaturze 400⁰C. Temperatura ta była wyjściowym parametrem do kompleksowej analizy warunków wygrzewania powzrostowego. W podrozdziale 3.5 Doktorant omówił szczegółowo sposób przygotowania struktur testowych oznaczonych PR (próbka referencyjna) i 3 struktur oznaczonych P2 do P4 do testów wygrzewania. Metodologia przygotowania próbek i proces wygrzewania oraz stosowane metody charakteryzacji są kompletne. Następnie z każdej próbki wykonano fotorezystor. Przeprowadzona analiza wyników wygrzewania i właściwości fotorezystorów były podstawą sformułowania szeregu wniosków istotnych dla kolejnych badań dotyczących poprawy jednorodności.

Do najważniejszych osiągnięć na tym etapie można zaliczyć fakt, że wygrzewanie w temperaturze 400 ⁰C przez 30 min. jest wystarczające i zapewnia 12-krotny wzrost czułości przyrządu testowego. Te parametry wygrzewania zostały uznane przez Autora za optymalne. Potwierdzają to wyniki badań właściwości materiału HgCdTe po wygrzewaniu struktur dyskutowane przez mgr, inż. Jana Sobieskiego w podrozdziałach 3.6 i 3.7 i 3.8. W badaniach rentgenowskich HRXRD potwierdzono poprawę szerokości krzywej odcień o 25%, w pomiarach efektu Halla techniką Van der Pauwa zaobserwowano obniżenie poziomu domieszkowania tła donorowego z 6x10¹⁵ do 2x10¹⁵ cm⁻³ w odniesieniu do próbki referencyjnej oraz ponad dziesięciokrotny wzrost czułości prądowej. Autor wykazał, stosując badania magnetotransportu w zakresie temperatur od 50K do temperatury pokojowej, wpływ wygrzewania na zmiany w dominującym mechanizmie transportu nośników ładunku. Ostatnim parametrem istotnym dla aplikacji jest zmniejszenie szerokości połówkowej widma fotoluminescencji o 6 meV tłumaczony zanikiem po wygrzewaniu, a obserwowanego w próbce referencyjnej przejścia optycznego o energii mniejszej o 22 meV od szerokości E_g.

Ważnym elementem jest bardzo dobre zrozumienie zjawisk fizycznych zarówno mających wpływ na niezadawalające parametry struktur bez wygrzewania oraz umiejętność ich implementacji przez Autora w opisie zjawisk mających główny wpływ na poprawę parametrów materiałowych i przyrządowych. Opiniowana przeze mnie ta część pracy potwierdza bardzo dobre przygotowanie merytoryczne Doktoranta do realizacji rozprawy doktorskiej, umiejętność planowania i prowadzenia badań eksperymentalnych oraz prawidłowego wyboru metod i technik pomiarowych. Podsumowując zaproponowana metodologia badań nie budzi żadnych zastrzeżeń. Jest to bardzo dobrze przedstawiony merytoryczny dorobek badawczy mgr inż. Jana Sobieskiego. Ogrom pracy technologicznej, pomiarowej i analitycznej potwierdza fakt, że Autor sformułował w podsumowaniach podrozdziałów rozdziału trzeciego 30 wniosków, które w mojej ocenie są w pełni udokumentowane i zasadne.

Rozdział 4 jest implementacją eksperymentów i osiągnięć badawczych omawianych w poprzednim rozdziale przez Autora i dotyczy wykorzystania zoptymalizowanego procesu powzrostowego do wytworzenia serii struktur testowych fotodetektorów z heterostrukturą HgCdTe. Omówiono architekturę struktury diodowej, kolejność wszystkich warstw z informacją o roli poszczególnych składowych struktury i sformułowano wymagania w stosunku do każdej z nich. Szkoda, że w tym rozdziale nie zamieszczono konfiguracji proponowanej fotodiody wraz z topologią kontaktów. Ułatwiłoby to odniesienie warstw i ich roli w stosowanej konfiguracji struktury przyrządowej. Wyjaśniono zasadność stosowania podłoża z orientacją (111)B. Wytworzona struktura została wygrzana w temperaturze 400⁰C (temperatura epitaksji 350⁰C) zgodnie z wynikami badań omówionych w rozdz. 3. Autor zaproponował 3 struktury testowe do wykonania fotodiody oznaczone W2, W3 i W4. Wstępne badania struktur diodowych były podstawą wykonania diod testowych W2 i W3. Parametry tych fotodiod porównano z parametrami diody firmowej PVI-4TE-3-1x1, Wykazano że prąd ciemny dla diody W2 i W3 jest niższy od szacowanego fotoprądu wywołanego promieniowaniem tła w temperaturze 200K (standardowa temperatura pracy detektorów na zakres 3 – 4 mikrometry). Detektory W2 i W3 spełniają wymagania specyfikacji diod firmowych. . Charakteryzują się wyższą wykrywalnością w szczycie, w stosunku do określonej 2×10^{12} Jonesa. Podsumowując wyniki prac badawczych omawianych w tym rozdziale należy stwierdzić, że cel postawiony przez Doktoranta został w pełni osiągnięty. Opracowana technologia powzrostowego wygrzewania struktur fotodetektorów w znacznym stopniu poprawia parametry użytkowe i charakterystyki

wyjściowe fotodiod.

3. Redakcja pracy

Redakcja pracy nie budzi większych zastrzeżeń. Autorowi nie udało się uniknąć pewnych pomyłek i błędów redakcyjnych, które jednak nie wpływają na moją ocenę końcową. Uwagi szczegółowe dotyczą m.in.:

- stosowania w tekście błędnego nazewnictwa, lub czasami żargonu. Dotyczy to między innymi sformułowania „Rysunek przedstawia....Poprawniejszym powinno być „Na rysunku przedstawiono”; dławienie Augera – raczej ograniczenie zjawiska Augera.
- Druga uwaga dotyczy niektórych rysunków i tabel. Wydaje mi się, że zastosowano czasami najmniejszy rozmiar czcionki z możliwych. To samo dotyczy podpisów pod rysunkami i tabel (patrz rys.3.10, 3.5 lub tab. 4.5)
- Czy przedstawiony na rys.2.6 diagram fazowy dotyczy epitaksji z fazy gazowej?

3. Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze osiągnięcia doktoratu

Istotnym elementem oceny poziomu merytorycznego rozprawy doktorskiej są opublikowane w trakcie realizacji pracy częściowe wyniki badań składających się na doktorat.

Poszczególne osiągnięcia związane są z udowodnieniem tezy pracy i realizacją zadań szczegółowych. Jak sformułował mgr inż. Jan Sobieski. Podkreślał i uzasadniał we wszystkich analizach aplikacyjny charakter pracy i istotne z Jego punktu osiągnięcia, co ma istotne znaczenie dla rozwoju technologii i wytwarzania ulepszonych struktur testowych fotodetektorów w Vigo Photonics.

Dlatego w swojej recenzji skoncentrowałem się tylko na wskazaniu kilku generalnych osiągnięciach związanych z udowodnieniem tezy rozprawy:

- Na podstawie badań wstępnych, analizy technologii heterostruktur wytwarzanych metodą IMP i wstępnych pomiarów wskazanie że przyczyną niejednorodności heterostruktury może być nie do końca zrealisowanie interdyfuzji w warstwach właściwych
- Zaproponowanie procesów wygrzewania i przeprowadzenie szczegółowych badań w celu optymalizacji procesu wytwarzania struktur testowych przyrządów optoelektronicznych (fotorezystorów i fotodiod)
- Spełnienie wymagań aplikacyjności przeprowadzonej optymalizacji procesu wytwarzania fotodiod w Vigo Photonics

4. Uwagi dyskusyjne

- Badania struktur po procesie epitaksji prowadzono z zastosowaniem techniki SIMS. Technika ma szereg ograniczeń dotyczących czułości masowej, jednorodności trawienia szczególnie przy dużych odchyleniach wiązki. Odpowiedź dotyczy koncentracji atomów w strukturze (wbudowanych w węzłach sieci jak i zlokalizowanych międzywęzłowo, a więc elektrycznie nieaktywnych) i nie możemy jej utożsamiać z rozkładami nośników prądu. Pytanie moje dotyczy czy w badaniach stosowano równolegle jakąś metodę pomiarów parametrów elektrycznych np. pomiary charakterystyk C-V w zależności od temperatury czy pomiary spektroskopowe DLTS?
- W opisie procesu wygrzewania termicznego Autor zastosował wygrzewanie z długim procesem grzania. Stosując takie wygrzewanie w trudnych materiałach charakteryzujących się wysokimi współczynnikami dyfuzji czy wysokimi ciśnieniami cząsteczkowymi należy oczekiwać trudności w istotnej poprawie parametrów struktur. Czy były podjęte próby wygrzewania np. z zastosowaniem procesu RTP (RTA)?
- Autor w podsumowaniu dyskusji wymagań w stosunku do prawidłowo zaprojektowanej fotodiody wymienił trzy dotyczące konstrukcji i technologii kontaktów do struktury półprzewodnikowej. Proszę o komentarz jakie zastosowano kontakty (materiał, technologia, formowanie oraz jakimi parametrami się charakteryzowały). Brak informacji jak kontakty były wytwarzane i jakie miały parametry.

5. Wniosek końcowy

W podsumowaniu stwierdzam, że przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jana Sobieskiego pt. *„Optymalizacja heterostruktury półprzewodnikowej fotodiody z HgCdTe otrzymanej metodą MOCVD o wysokiej wykrywalności i pracującej bez chłodzenia kriogenicznego w zakresie spektralnym od 2 μm do 3,5 μm ”* spełnia wymagania przewidziane dla rozpraw doktorskich w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa. Postawiona przez mgr inż. Jana Sobieskiego teza pracy została udowodniona, a zadania szczegółowe zostały osiągnięte. Przedstawione w rozprawie wnioski dotyczące możliwości praktycznego zastosowania opracowanych procesów powzrostowego wygrzewania w konstrukcji i wytwarzaniu fotodetektorów w firmie Vigo Photonics dodatkowo wzmacniają ocenę końcową przedstawionej rozprawy doktorskiej i spełniają wymóg, dla prac wdrożeniowych, oryginalności rozwiązania w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej.

. Zgodnie z aktualnie obowiązującą Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami wnoszę o dopuszczenie mgr inż., Jana Sobieskiego do dalszych etapów postępowania w sprawie nadawania stopnia doktora.

Jednocześnie mając na uwadze moją bardzo dobrą ocenę przedstawionej rozprawy, wysoki stopień przygotowania merytorycznego i umiejętność argumentacji, zaproponowanej metodologii prowadzenia badań oraz analizy otrzymanych wyników nie tylko w rozprawie, ale również podczas dyskusji, którą przeprowadziłem z mgr Janem Sobieskim z wykorzystaniem „platformy zoom”, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy mgr inż. Jana Sobieskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'J.S.' or similar initials.