

Prof. dr hab. inż. Andrzej Kolek
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
Katedra Podstaw Elektroniki
al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

Rzeszów, dn. 16 sierpnia 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Majkowycz

**pt. „Badanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe
stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego”**

Podstawę formalną opracowania niniejszej recenzji stanowi uchwała Rady Dyscypliny Naukowej „Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego (RDN AEEiTK WAT) z dnia 21 czerwca 2023 r. oraz nawiązujące do tej uchwały pismo Przewodniczącego RDN AEEiTK WAT – prof. dr. hab. inż. Jana K. Jabczyńskiego z dnia 26 czerwca 2023 r.

Podstawę prawną opracowania recenzji, zgodnie z otrzymanym pismem Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej AEEiTK WAT, stanowią:

- Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 r., poz. 742 z późn. zm.),
- Uchwała Rady Dyscypliny Naukowej „Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego nr 30/RDN AEEiTK/2023 z dnia 21 czerwca 2023 r.

Mgr inż. Kinga Majkowycz przedstawia RDN AEEiTK WAT rozprawę doktorską zatytułowaną „Badanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego”, której cel został określony we Wstępie, na stronie 14. Jest nim przeprowadzenie badań według oryginalnej metody podziału heterostruktury stosowanej do wytwarzania komercyjnych przyrządów na pojedyncze złącza, tak aby uzyskać informacje na temat defektów występujących w poszczególnych warstwach struktury. Metoda ta nie była dotychczas stosowana; jest bardzo pracochłonna, w związku z czym uzyskane wyniki są bardzo wartościowe. Stały się one podstawą tezy pracy, w której Autorka stwierdza, że zaproponowana przez Nią metoda umożliwia charakteryzację poziomów defektowych w przyrządach fotowoltaicznych

zawierających złącza p-n. W końcowych rozdziałach pracy Autorka przedstawia wyniki badań przeprowadzonych w oparciu o swoją metodę. Wykazują one ich zgodność z wynikami literaturowymi, a także pewien przyczynek do nowej wiedzy o poziomach defektowych, m.in. tworzonych przez atomy tlenu podstawiane w miejsce atomów rtęci. Uważam zatem, że postawiona teza została udowodniona.

Doktorantka wykazała to w rozprawie, która liczy 113 stron, jest podzielona na 7 rozdziałów i zaopatrzona w obszerny spis literatury. Tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna. Wynika to z szerokiego zastosowania detektorów promieniowania podczerwonego w medycynie, ochronie środowiska, obronności oraz bezpieczeństwie. Z drugiej strony, mimo zapowiadanego od lat przełomu w zakresie materiałów na detektory IR, technologia MCT jest nadal „wiodącym graczem” na rynku tych przyrządów. Uważam dalej, że tematyka rozprawy mieści się w zakresie dyscypliny naukowej automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne (AEEiTK) ze względu na jej bezpośredni związek z przyrządami optoelektronicznymi oraz technologią i materiałoznawstwem materiałów elektronicznych. Z pozyskanych przeze mnie informacji wynika, że fragmenty rozprawy oraz uzyskane w niej wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Electronic Materials* (IF 2022 = 2.1), znajdującym się na ministerialnej liście czasopism punktowanych dla dyscypliny AEEiTK (40 punktów).

Tytuł rozprawy odpowiada w pełni jej treści oraz zakresowi przeprowadzonych badań. Aby uniknąć efektu zbyt ogólnego, Autorka przeprowadziła badania na trzech typach struktur, z których każda zaprojektowana została do pracy w innym zakresie promieniowania podczerwonego. Postawiona teza została zatem wykazana w odniesieniu do przyrządów pracujących w pasmach: SWIR, MWIR i LWIR. Odpowiednia w stosunku do postawionego celu i tezy pracy jest także jej zawartość. Doktorantka opisała w rozdziale 2. materiał HgCdTe w kontekście jego wykorzystania do konstrukcji detektorów podczerwieni, w rozdziale 3. rodzaje defektów występujące w tym materiale oraz w rozdziale 4. metody stosowane do ich badania. Wyniki swych badań przeprowadzonych metodami spektroskopii głębokich poziomów (DLTS) oraz pomiaru fotoluminescencji (PL) zostały opisane odpowiednio w rozdziałach 5. i 6. Zawierają one także interpretacje otrzymanych wyników. Pracę uzupełniają Wstęp oraz Podsumowanie i Wnioski końcowe.

W rozdziale 2. scharakteryzowano potrójny związek HgCdTe oraz opisano jego podstawowe właściwości elektryczne i optyczne. Przedstawiono główne parametry detektorów fotonowych, dane materiałowe, jak również mechanizmy generacyjno-rekombinacyjne występujące w tellurku kadmowo-rtęciowym. Jedyne błędy, jakie dostrzegłem

w tym rozdziale (oprócz kilku pomyłek edytorskich/stylistycznych), to komentarz do wzoru (2.2.) klasyfikujący to równanie jako definicję czułości prądowej, podczas gdy jest to relacja wiążąca te czułości z innymi wielkościami fizycznymi.

W rozdziale 3. omówiono defekty występujące w HgCdTe. Przedstawiono rodzaje defektów występujących w omawianym materiale oraz ich kinetykę. Część rozdziału poświęcono opisowi generacyjno-rekombinacyjnego mechanizmu Shockley'a-Reada-Halla, związanego z występowaniem poziomów pułapkowych w przerwie energetycznej półprzewodnika. Błędy, jakie dostrzegłem, to warunek równowagi termodynamicznej, określony na stronie 39 przed równaniem (3.4), jako zerowanie się szybkości wychwytu elektronów (R_n^c), podczas gdy chodzi o zrównoważenie się szybkości wychwytu i emisji, oraz stwierdzenie na stronie 40, iż „w stanie ustalonym nie ma przepływu nośników przez pułapkę”. Na stronie 47 napisano, że funkcja potencjału ma „sens fizyczny”, jeśli spełnia warunek brzegowy polegający na zerowaniu się pochodnej na brzegu obszaru. Nie zgadzam się z tym stwierdzeniem. Równanie Poissona można rozwiązywać nie tylko z warunkami brzegowymi Neumanna, a otrzymane rozwiązania mają sens fizyczny. Odnośnie równania (3.34), w którym podano funkcję potencjału, zastosowano komentarz: „równanie Poissona ma postać (...)”, co jest kolejnym błędem.

W rozdziale 4. przedstawiono metody pomiarowe zastosowane przez Autorkę do badań poziomów defektowych występujących w heterozłączach na bazie tellurku kadmowo-rtęciowego. Opisane zostały: niestacjonarna spektroskopia głębokich poziomów oraz pomiar fotoluminescencji. O ile metoda fotoluminescencji została opisana wyczerpująco, o tyle opis metody DLTS budzi niedosyt. Opisano ją dość pobieżnie, zwłaszcza w kontekście techniki pomiarowej. W szczególności nie określono, jak podstawowa dla prowadzenia pomiaru wielkość RW - *rate window* jest związana z parametrem sygnału testującego i/lub parametrami analizy sygnału DLTS. Utrudnia to znacząco rozumienie pomiarów i analizę, które zostały przedstawione w rozdziałach 5. i 6. W rozdziałach tych przedstawione zostały badania eksperymentalne wykonane odpowiednio za pomocą ww. metod. Jak wcześniej wspomniałem, do badań wykorzystano cztery heterozłącza z HgCdTe z warstwą absorbera projektowaną dla długości „fali odcięcia” w temperaturze 230 K, odpowiednio $\sim \lambda_c = 3,5 \mu\text{m}$ (SWIR), $\sim \lambda_c = 5,5 \mu\text{m}$ (MWIR) oraz dwa heterozłącza o orientacji krystalograficznej (111)B i (100) i długości fali odcięcia dla warstwy aktywnej $\sim \lambda_c = 8 \mu\text{m}$ (LWIR). Badane heterozłącza były wytworzone w architekturze typu $N^+/T/p/T/P^+/n^+$. W celu wyodrębnienia defektów z poszczególnych warstw, z badanych struktur wykonano trzy różne architektury

do pomiarów DLTS oraz PL. Autorka wykonała je samodzielnie poprzez odpowiednie trawienie poszczególnych warstw badanych struktur. Badania prowadzone metodą DLTS polegały na wyznaczeniu energii aktywacji i odpowiednich przekrojów czynnych na wychwyty w różnych temperaturach pracy. Pomiarów konfrontowano z mierzoną charakterystyką prądowo-napięciową, obliczeniami struktury pasmowej przyrządów, pomiarami czułości prądowej. Efektem tych badań i analiz jest zebrany na stronach 87-88 zestaw poziomów pułapkowych/defektowych dla struktur dedykowanych dla detektorów SWIR, MWIR i LWIR. W zestawieniu nie podano rodzaju tych pułapek, gdyż – z różnych powodów – „nie jest to oczywiste”. Mankamenty tego rozdziału wiążą się ze wskazanymi wcześniej niedostatkami opisu metody DLTS. Prezentując wyniki tych pomiarów, Doktorantka podaje zestaw użytych w eksperymencie parametrów; oprócz wartości napięcia polaryzującego i amplitudy impulsu są to: czas trwania impulsu zapełnienia o wartości 1-10 ms, częstotliwość powtarzania impulsu zapełniającego $f = 100 \div 300$ kHz oraz wartość okna RW w zakresie $10-400$ s⁻¹. Eksperyment DLTS polega na doprowadzeniu impulsu zapełniającego oraz rejestracji następującej po jego zakończeniu odpowiedzi czasowej (i późniejszej jej analizie). Odpowiedź układu jest rejestrowana w czasie znacznie przekraczającym trwanie impulsu zapełniającego. W jaki zatem sposób można przeprowadzić takie doświadczenie z częstotliwością znacznie większą niż odwrotność czasu trwania pojedynczego doświadczenia? Oczekuję na odpowiednie wyjaśnienia w czasie publicznej obrony. Inne mankamenty, które obniżają ocenę tego rozdziału to:

- brak informacji na temat modelu stosowanego do obliczania struktury pasmowej przyrządów,
- brak informacji, w jaki sposób definiowano podobieństwo (pokrywanie się) pików DLTS w poszczególnych eksperymentach,
- brak szerszej dyskusji na temat energii aktywacji przekroju czynnego na wychwyty pułapek i ich wpływu na wartość poziomów defektowych.

Niezależnie od ww. mankamentów należy podkreślić, że w rozdziale 5. Autorka uzyskała szereg wartościowych wyników, które stały się podstawą do bardziej ogólnych tez, uwzględniających wyniki uzyskane na podstawie pomiarów fotoluminescencji, sformułowanych przez Nią w podsumowaniu pracy. Wspomniane pomiary fotoluminescencji zostały przeprowadzone dla różnych struktur w kilku temperaturach w zakresie od 18 K do temperatury pokojowej. Obiektem analizy było nie tylko położenie pików, lecz także ich kształt. Pozwoliło to m.in. wykryć efekt Bursteina-Mossa w silnie domieszkowanych warstwach struktur. Istotnym elementem przeprowadzonych badań była interpretacja widm

PL oparta o symulacje struktury pasmowej badanych struktur. Bardzo wartościowym elementem jest przedstawione w rozdziale 6.3 porównanie uzyskanych w pomiarach wyników własnych z danymi dostępnymi w literaturze. Objęły one 10 pozycji literaturowych, w których energie defektów wyznaczono różnymi metodami. Porównanie przedstawione na rys. 6.16 pokazuje, że uzyskane przez Doktorantkę wyniki w części dobrze zgadzają się z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. Fakt, iż dane literaturowe zawarte w pracy zostały zebrane z artykułów dostępnych na przestrzeni kilkudziesięciu lat i zostały wyznaczone dla próbek HgCdTe wytworzonych różnymi metodami, pozwolił Autorce postawić tezę, że parametry pułapek, tworzące zbliżone stany głębokie, wynikają z podstawowych właściwości materiału, a nie technologii. Tezę tę uzupełniają szczegółowe wnioski sformułowane w oparciu o przeprowadzone badania. Mianowicie:

- W pracy zidentyfikowano dwa poziomy defektowe pochodzące bezpośrednio od luk rtęci oraz dwa dodatkowe poziomy związane z atomami tlenu podstawionymi w miejsce rtęci, a także wyznaczono energie ich aktywacji w zakresie układu molowego Cd od $x = 0,17$ do $x = 0,6$.
- Pierwszy poziom defektowy jest poziomem akceptorowym w całym badanym zakresie x i pochodzi od neutralnych luk rtęci.
- Drugi poziom defektowy pochodzi od pojedynczo naładowanych luk rtęci, a jego położenie względem E_g zależy od x . Dla $x > 0,3$ jest to głęboki poziom defektowy zlokalizowany w pobliżu połowy przerwy energetycznej. Dla większej zawartości molowej Cd (szersza przerwa energetyczna) jest to poziom defektowy typu akceptorowego, natomiast dla mniejszej zawartości Cd (węższa przerwa energetyczna) jest to poziom defektowy typu donorowego.
- Pułapki zidentyfikowane powyżej poziomu drugiego pokrywają się z teoretycznie obliczonymi energiami pochodzącymi od tlenu podstawionego w miejsce luk rtęci – dwa stany utworzone przez dodatnio naładowane i obojętne defekty O_{Hg} .
- Poziomy pułapek są powiązane z krawędzią pasma walencyjnego i nie zmieniają się (lub zmieniają nieznacznie) wraz z temperaturą.
- Zależność poziomów pułapkowych od zawartości molowej Cd, x , określona pochodną dE/dx , jest znacznie mniejsza niż odpowiednia zmiana szerokości przerwy zabronionej, dE_g/dx . Poziomy te mogą tworzyć stany rezonansowe w obrębie pasm przewodnictwa.

- Aktywne elektrycznie są pułapki zlokalizowane w pobliżu połowy przerwy energetycznej. W efekcie energia aktywacji prądu ciemnego wyznaczona z wykresu Arrheniusa jest określona przez wartości energii tych poziomów liczonej od wierzchołka pasma walencyjnego. Zaobserwowano to dla fotodiod SWIR ($x = 0,37$) oraz MWIR ($x = 0,261$).

Uważam, że sformułowanie ww. wniosków zostało poparte wartościowym materiałem doświadczalnym i solidną argumentacją teoretyczną przedstawioną przez Autorkę w niniejszej rozprawie. Przedstawiony w niej materiał ma w głównej mierze charakter eksperymentalny. Podstawowym osiągnięciem Doktorantki, które pozwoliło Jej sformułować tezę rozprawy, są wytworzone struktury do badań oraz przeprowadzone z ich wykorzystaniem badania poziomów defektowych. Nie było to zadanie łatwe, gdyż wytworzenie takich struktur wymaga zarówno dogłębnej znajomości zagadnień technologicznych, jak i eksperckiej wiedzy dotyczącej np. stosowanych technik trawienia. Tę stronę swych kompetencji Doktorantka potwierdziła włączając w treść rozprawy zagadnienia dotyczące wytwarzania struktur do badań (strony 62-54). Podobnie znaczną wartość posiadają kompetencje Autorki dotyczące zagadnień metrologicznych. Wykorzystała Ona specjalne stanowisko badawcze i przeprowadziła pomiary DLTS. Nie było to zadanie łatwe, gdyż są to pomiary o dużym stopniu złożoności. Autorka udowodniła, że posiada tu potrzebne kompetencje, co jest ważne z punktu widzenia dyscypliny, w której ubiega się o stopień naukowy (a także kontynuacji Jej kariery naukowej).

Metodyka badań przeprowadzonych przez Doktorantkę w celu rozwiązania problemu jest odpowiednia. Podstawowe metody stosowane w rozprawie to badania eksperymentalne, włączając w to prace o charakterze technologicznym. Stosowane są także analizy teoretyczne i symulacje. W zakresie eksperymentu Autorka nie ogranicza się do standardowych metod pomiaru istotnych wielkości, takich jak: napięcie, prąd, rezystancja, pojemność czy moc optyczna, lecz także przeprowadza zaawansowane pomiary techniką DLTS. W odniesieniu do tej ostatniej, Doktorantka prezentuje solidny i profesjonalny poziom metrologii, m.in. bada wpływ parametrów sygnału DLTS na dokładność i powtarzalność uzyskanych wyników pomiarów.

Podstawą wniosków, zaproponowanych rozwiązań i postawionej tezy – oprócz zastosowanych technik eksperymentalnych – są także symulacje struktury pasmowej. Autorka stosuje je w celu weryfikacji koncepcji oraz pogłębienia rozumienia zjawisk mających wpływ na obserwowane charakterystyki spektralne. Doktorantka posiadała umiejętność wykorzystania współczesnych programów komputerowych (ANSYS) do rozwiązywania takich zagadnień.

Kontynuując aspekt metodyki badań, Autorka uzupełnia je o szerokie studia literaturowe dotyczące aktualnego stanu badań w zakresie, którym się zajmuje. Miała tu Ona ułatwione zadanie, gdyż tematyka detektorów podczerwieni uprawiana jest w WAT – w szczególności w zespole, do którego należy – od wielu lat, a badania w tym zakresie są znane w świecie i są przedmiotem licznych, znaczących publikacji. Należy zauważyć, że Doktorantka uczestniczyła w pewnym stopniu w tych badaniach. W chwili obecnej jest Ona współautorką 6 artykułów w czasopismach indeksowanych przez bazę Journal Citation Reports (JCR), tj. w *Infrared Physics & Technology* (2022), *Metrology and Measurement Systems* (2019, 2023), *Materials Science in Semiconductor Processing* (2018), *Opto-Electronics Review* (2023) oraz *Journal of Electronic Materials* (2023). Ukazała się także Jej współautorska praca w wydawnictwie pokonferencyjnym konferencji NUSOD 2022. W rozprawie cytowanych jest 95 pozycji literaturowych. Wśród nich jest 13 prac opublikowanych po roku 2010, co również świadczy o aktualności podjętej tematyki oraz znajomości przez Autorkę współczesnej literatury z zakresu tematyki, w której się specjalizuje.

W podsumowaniu można stwierdzić, że problemem naukowym rozpatrywanym w rozprawie są badania poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego przeprowadzone z użyciem techniki DLTS oraz pomiarów fotoluminescencji. Problem badawczy został jasno postawiony we Wstępie, w którym Doktorantka określa cele rozprawy. Trafność wybranej metodyki badań potwierdzają osiągnięte wyniki. Autorka dowodzi, że możliwe jest wytworzenie specjalnych struktur, które – dzięki przeprowadzonym przez Nią badaniom – spełniły założone wymagania dotyczące ich użyteczności w poznaniu właściwości defektowych. Jest to zatem rezultat nowy, ma on charakter praktyczny, a jego znaczenie w technologii rozwoju detektorów jest znaczne. Rozprawa, w której Autorka przedstawiła swą argumentację, w mojej opinii nie posiada wad głównych. Za niewielką wadę można uznać mankamenty wymienione przeze mnie przy okazji omawiania zawartości pracy. Uważałem za swój obowiązek wskazać na te uchybienia, kierując się troską o dalszy rozwój kariery naukowej Doktorantki, w nadziei, że okażą się one pomocne w Jej przyszłych pracach. Mankamenty te nie podważają w najmniejszym stopniu prawdziwości tezy rozprawy. Uważam, że została ona przekonująco dowiedziona, a moja ocena rozprawy doktorskiej jest jednoznacznie pozytywna.

Stwierdzam zatem, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr inż. Kingi Majkowycz pt. „Badanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe

stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego” spełnia kryteria określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej „Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne” Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Kolek

