

prof. dr hab. inż. Jarosław Domaradzki  
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów  
Politechnika Wrocławska  
50-370 Wrocław  
ul. Janiszewskiego 11/17

### Recenzja rozprawy doktorskiej

**pt. "Badanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur HgCdTe stosowanych do detekcji promieniowania podczerwonego"**  
**autorstwa mgr inż. Kingi Majkowycz**

opracowana na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne Wojskowej Akademii Technicznej prof. dr hab. inż. Jana Jabczyńskiego z dnia 26 czerwca 2023 r.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Majkowycz dotyczy problematyki badania oraz analizy defektów występujących w heterostrukturach na bazie tellurku kadmowo-rtęciowego (HgCdTe). W szczególności, podjęte w rozprawie zagadnienia eksperymentalne związane są z opracowaniem metodyki analizy defektów w strukturach wielozłączowych z wykorzystaniem metody niestacjonarnej spektroskopii głębokich poziomów (metoda DLTS) oraz na podstawie pomiaru widm fotoluminescencji (PL). W świetle aktualnego stanu wiedzy należy stwierdzić, że tematyka podjętej rozprawy jest aktualna i dobrze wpisuje się w dziedzinę poprawy jakości zaawansowanych struktur mikroelektronicznych.

Tellurek kadmowo-rtęciowy jest jednym z podstawowych materiałów stosowanych do wytwarzania detektorów promieniowania optycznego, w szczególności przeznaczonych na zakres podczerwieni, umożliwiających pracę w temperaturze pokojowej (lub nieznacznie obniżonej do około 230 K). Detektory takie wytwarzane są z zastosowaniem zaawansowanych metod epitaksjalnych, a sam proces osadzania poszczególnych warstw jest stosunkowo długi oraz kosztowny. Podstawowym problemem ograniczającym uzyskanie wysokiej wydajności takich detektorów są różnego rodzaju defekty strukturalne.

Autorka w rozprawie stawia tezę, że: „możliwe jest charakteryzowanie poziomów defektowych w fotodiodach z heterostruktur z HgCdTe, dzięki zastosowaniu metody podziału całej fotodiody na pojedyncze złącza p-n oraz zastosowaniu co najmniej dwu niezależnych technik pomiarowych”.



Oryginalność podejścia zaproponowanego w pracy polega na tym, że konwencjonalny sposób analizy, w którym hodowane i następnie badane są pojedyncze warstwy został odwrócony. Przez usuwanie określonych warstw z gotowej struktury detektora formowane są nowe struktury testowe w taki sposób, aby umożliwić badanie wyselekcjonowanych obszarów i pojedynczych złączy. Ze względu na różny charakter obserwowanych poziomów defektowych (poziomy głębokie oraz płytkie, o charakterze donorowym lub akceptorowym), w celu zapewnienia możliwości pełnej analizy różnych przypadków, Autorka już w tezie rozprawy zakłada ponadto, że w przyjętej metodyce konieczne jest zastosowanie co najmniej dwu niezależnych technik badawczych. Zagadnienia naukowo-badawcze, które Autorka rozprawy postanowiła zrealizować w celu weryfikacji postawionej tezy obejmowały:

- analizę teoretyczną architektury detektorów projektowanych na bazie HgCdTe oraz występujących w nich defektów,
- przygotowanie struktur testowych,
- badania z wykorzystaniem metody DLTS i fotoluminescencji,
- analizę otrzymanych wyników.

Recenzowana rozprawa liczy 113 stron z czego właściwy tekst mieści się na 95 stronach jednostronnie zadrukowanego maszynopisu. Tekst ten podzielony został na siedem rozdziałów w tym wstęp oraz podsumowanie. Rozdziały 2 i 3 przedstawiają kolejno charakterystykę tellurku kadmowo-rtęciowego, jako materiału przeznaczonego do wytwarzania detektorów podczerwieni a następnie rodzaje i właściwości defektów strukturalnych, które w nim mogą występować. W rozdziale 3 Autora przybliży w szczególności aspekty związane z pojęciem głębokich i płytkich poziomów defektowych oraz przyczyn ich występowania w HgCdTe. Rozdział 4 to opis metod badawczych wybranych przez Autorkę, czyli metody DLTS i fotoluminescencji. W rozdziale 5 Autorka przedstawiła wyniki analiz dotyczących stanów defektowych w badanych fotodiodach na podstawie pomiarów DLTS, zaś w rozdziale 6 wyniki badań wykonanych za pomocą fotoluminescencji. Całość rozprawy dopełniona jest spisem bibliografii zawierającym 95 odnośników do źródeł literaturowych, w tym jednej publikacji współautorstwa Pani Majkowycz.

Struktury badane w rozprawie wytworzone zostały we wspólnym laboratorium WAT i firmy Vigo z zastosowaniem metody epitaksji MOCVD z wykorzystaniem podłoża GaAs. Badania wykonano dla czterech typów konstrukcji wielozłączowych fotodetektorów, po jednym przeznaczonym do pracy w zakresie bliskiej (SWIR) i średniej (MWIR) podczerwieni oraz dwie (na dwóch podłożach GaAs o różnej orientacji krystalograficznej) do pracy w zakresie dalekiej (LWIR) podczerwieni. Dla każdego z tych czterech rodzajów detektorów Autorka przygotowała po trzy struktury testowe, które zgodnie z tezą rozprawy, zostały przygotowane przez podział

gotowych detektorów z wykorzystaniem metody trawienia w taki sposób, aby uzyskać możliwość realizacji badań metodą DLTS oraz PL dla poszczególnych złączy.

Zaprezentowana w rozdz. 5 dyskusja wyników pomiarów DLTS dotyczy przede wszystkim mechanizmów pułapkowania nośników przez głębokie poziomy energetyczne. Analiza ta uzupełniona została o wyniki badań charakterystyk prądowo-napięciowych oraz pojemnościowo-napięciowych a także o modelowanie numeryczne struktury pasmowej każdego wariantu eksperymentalnego poddawanego analizie. W zależności od typu fotodiody (SWIR, MWIR lub LWIR) oraz od rodzaju struktury testowej, za pomocą metody DLTS w przeprowadzonych eksperymentach znalezionych zostało od dwóch do nawet ośmiu zlokalizowanych poziomów energetycznych (rozd. 5.1–5.3). Ostatecznie, zgodnie z podsumowaniem wyników przedstawionym w rozdz. 5.4, dla diody SWIR rozpoznano 4 głębokie poziomy defektowe, trzy o charakterze donorowym oraz jeden akceptorowy, w wypadku fotodiody MWIR – 6 poziomów: 5 donorowych i jeden akceptorowy oraz dla diody LWIR jeden, akceptorowy poziom defektowy. Mnogość znalezionych poziomów energetycznych sprawia, że ich powiązanie z konkretnymi rodzajami defektów oraz konkretnymi obszarami badanej struktury nie jest oczywiste i wymaga dalszej dogłębnej analizy. Interpretację otrzymanych wyników pomiarów metodą DLTS Autorka zamieściła w rozdziale 6.3.

Wyniki badania przygotowanych fotodetektorów na zakres SWIR oraz MWIR z wykorzystaniem metody PL zostały przedstawione łącznie w rozdziale 6.1 zaś w wypadku detektora LWIR – osobno w rozdziale 6.2. Podobnie, jak w wypadku badań DLTS pomiary wykonano dla każdej z trzech przygotowanych struktur testowych oznaczonych jako PLE1, PLE2 oraz PLE3. W wypadku pierwszego eksperymentu, wykonanego dla pełnej struktury badanej fotodiody (eksperyment PLE1), w widmach PL zarejestrowano dwa piki fotoluminescencyjne, z których obecność jednego z nich Autorka przypisuje luminescencji związanej z przejściami między poziomem Fermiego a pasmem walencyjnym, zaś drugi – przejściom promienistym z poziomu energetycznego, związanego z głębokim defektem typu donorowego.

W wypadku drugiego układu eksperymentalnego (PLE2) otrzymanego po strawieniu górnych warstw w strukturze fotodetektorów MWIR i SWIR otrzymano dwa piki w zakresie wysokoenergetycznym widma PL, które Autorka wiąże z obecnością poziomów defektowych w warstwie  $P^+$ . W wypadku diody MWIR, zaobserwowano dodatkowy pik w zakresie niskoenergetycznym widma PL, który odpowiada emisji promieniowania z warstwy absorbera. Ponadto, w badaniach diody SWIR w temperaturze 18 K zaobserwowano także dwa piki w zakresie niskoenergetycznym widma, które nie odpowiadały emisji promieniowania z warstwy absorbera. Na podstawie wykonanej analizy, Autorka wiąże obecność tych pików z energią przejścia typu II bezpośrednio na interfejsie warstw  $P^+$  – p HgCdTe. Według Autorki, wykonana

przez nią analiza aktualnego stanu wiedzy pokazuje, że jak dotąd, w literaturze światowej nie było doniesień na temat obserwacji tego typu luminescencji.

Badania PL dla trzeciej wytworzonej struktury detektorów SWIR i MWIR, poza obserwacją przejść promienistych związanych z przejściami głównymi, umożliwiły obserwację dodatkowych pików związanych z przejściami nośników z poziomów donorowych do pasma walencyjnego, oraz z pasma przewodnictwa na poziomy akceptorowe. Wyznaczone energie przejść międzypasmowych odpowiadają wartościom wyznaczonym przez Autorkę na podstawie rozważań teoretycznych (model Hansena). Na podstawie dokonanych analiz Autorka wysuwa wnioski, że w wypadku diody SWIR obecność poziomu donorowego w obrębie przerwy energetycznej badanego materiału związana jest z tym, że domieszka As nie wbudowała się w pełni w miejsca węzłowe Te. W wypadku obserwowanej emisji na poziom akceptorowy, jego obecność związana jest z istnieniem wakansów rtęci. Z kolei dla diody MWIR, jak twierdzi Autorka, obecność obserwowanych poziomów energetycznych związana jest, odpowiednio z tworzeniem defektów antystrukturalnych  $\text{Te}_{\text{Hg}}$  oraz  $\text{As}_{\text{Te}}$ .

Jeśli chodzi o fotodetektor LWIR, to badania wykonane na podstawie eksperymentu PLE3 pokazały, że obecność ujawnionych poziomów donorowych oraz akceptorowych w analizowanych obszarach  $\text{N}^+$  i p HgCdTe, można przypisać obecności defektów antystrukturalnych  $\text{Te}_{\text{Hg}}$  i  $\text{As}_{\text{Te}}$ .

Podsumowując wyniki otrzymanych analiz Autorka stwierdza, że metoda PL doskonale nadaje się do badania płytkich poziomów defektowych. Na podstawie pomiarów wykonanych dla czterech typów absorberów projektowanych dla detektorów przeznaczonych na różne zakresy spektralne, stwierdza, że obserwowane poziomy akceptorowe można przypisać istnieniu w sieci wakansów rtęci lub atomów arsenu zajmujących miejsce telluru. Z kolei w wypadku poziomu donorowego, jego obecność może wynikać z podstawienia atomów rtęci przez atomy telluru lub gdy atomy arsenu zajmują miejsce telluru.

Porównując dane literaturowe oraz wyniki własnych doświadczeń (rys. 6.16, rozdz. 6.3) uzyskane na podstawie badań metodą DLTS oraz PL, Autorka dokonuje zestawienia i interpretacji przyczyn występowania poszczególnych poziomów energetycznych w HgCdTe dla składu molowego

Cd w zakresie od 0,17 do 0,6. Na rys. 6.16 zauważyć można cztery poziomy defektowe, oznaczone od E1 do E4. Autorka stwierdza, że pierwszy z nich, to płytki poziom akceptorowy, związany z neutralnymi wakansami rtęci. Kolejny poziom - E2 przypisany jest do pojedynczo naładowanych luk Hg. Autorka konkluduje, że dla małej koncentracji Cd, jest to głęboki poziom defektowy typu donorowego, zaś przy większym stężeniu Cd ma on charakter akceptorowy. W wypadku dwóch pozostałych poziomów energetycznych, E3 i E4, ich istnienie zostało powiązane z obecnością

w strukturze materiału pojedynczo lub podwójnie naładowanego tlenu w miejscach podstawieniowych rtęci. Obecność tlenu wiązana jest tu z działaniem na materiał powietrza podczas procesu utleniania anodowego bądź w trakcie procesów wygrzewania i trawienia. Na podstawie analizy bogatej literatury, Autorka stwierdza, że obserwowane zarówno przez Nią, jak i innych badaczy energie poziomów defektowych są zbieżne, co utwierdza w przekonaniu, że istnienie defektów w HgCdTe jest właściwością samego materiału a nie technologii stosowanej do jego wytworzenia. Zdaniem recenzenta, ta konkluzja jest kolejną cenną obserwacją zrealizowanej rozprawy i mogłaby być wręcz jej (drugą) tezą.

Odnosząc się do konstrukcji rozprawy i zawartości poszczególnych rozdziałów, rozdział 6.3 zawiera podsumowanie nie tylko wyników pomiaru PL, jak sugeruje jego tytuł, ale również wyników badań DLTS. Stwarza to wrażenie pewnej niekonsekwencji w konstrukcji pracy, bowiem w rozdziale 5.4 Autorka przedstawia podsumowanie tylko wyników pomiarów DLTS ale jeszcze bez próby ich interpretacji i powiązania zaobserwowanych poziomów energetycznych z konkretnymi typami defektów. Dlatego, zdaniem recenzenta, w świetle wspomnianych wcześniej analiz i wniosków zamieszczonych w rozdziale 6.3, przedstawiona dyskusja mogłaby raczej znaleźć się w podsumowaniu, w rozdziale siódmym.

Od strony redakcyjnej, zdaniem recenzenta, przedstawiona do oceny rozprawa została przygotowana starannie z zachowaniem należytej dbałości o stronę językową. Do nielicznych uchybień o charakterze redakcyjno-edytorskim, które zostały przeze mnie zauważone, mógłbym zaliczyć, dla przykładu:

- brak odwołania do literatury bezpośrednio przy zdecydowanej większości wzorów przytaczanych w pracy, jak również brak takich odwołań przy większości rysunków zamieszczonych w rozdziałach 2 i 3,
- pojedyncze literówki, (np. w spisie użytych oznaczeń: „stała Boltzmana” zamiast „stała Boltzmanna”),
- styl niektórych sformułowań, np. „Masa efektywna pasma przewodnictwa w HgCdTe wynosi ..., a masa efektywna pasma dziur ciężkich ...”,
- stosowanie zamiennie określeń „przerwa energetyczna” i „przerwa wzbroniona”,
- stosowanie określenia „stężenie” w odniesieniu do koncentracji poziomów defektowych (str. 53).

Ponadto, w opisie uzyskanych wyników badania pojemności elektrycznej dla zerowej polaryzacji brakuje informacji dla jakiej temperatury wyznaczono podawane w pracy wartości. Poza tym, na charakterystykach C-V, zakres na osi x nie został przedstawiony do wartości 0 V.

Zauważone, drobne uchybienia nie umniejszają w żaden sposób wartości merytorycznej całej pracy. Nasuwają się jednak dodatkowe spostrzeżenia, które wynikają z chęci dalszego pogłębienia analiz przedstawionych w rozprawie. Jak wspomniano, badane w ramach rozprawy

struktury HgCdTe osadzone zostały na podłożach z GaAs. Naprężenia występujące między tymi dwoma materiałami, jak wspomina Autorka, są podstawową przyczyną powstawania w wytwarzanych strukturach defektów liniowych (dyslokacji). Aby uniknąć tego problemu, przed wytwarzaniem warstwy HgCdTe na podłożach GaAs osadzana jest wpierw warstwa CdTe, która pełni rolę bufora. Taki zabieg umożliwia zmniejszenie niedopasowania sieciowego i w efekcie zminimalizowanie gęstości ew. dyslokacji. Poziomy defektowe wyznaczone przez Autorkę przy zastosowaniu wybranych metod, zostały przypisane wyłącznie defektom punktowym. Oznaczać to może, że problem dotyczący występowania dyslokacji krawędziowych w wytwarzanych strukturach detektorów rzeczywiście został już rozwiązany. Nasuwają się jednak pytania:

- czy znane są Autorce wyniki innych badań takich struktur, w szczególności z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej lub transmisyjnego mikroskopu elektronowego, które mogłyby potwierdzić takie przypuszczenie?
- w wypadku zidentyfikowanych przez Autorkę defektów punktowych, jakie działania (zabiegi technologiczne, konstrukcyjne) można podjąć w celu zminimalizowania ich obecności a przez to dalszego podnoszenia wydajności wytwarzanych fotodetektorów?

Podsumowując, w świetle przedstawionych wyników badań i analiz wykonanych przez Doktorantkę należy uznać, że założone w pracy cele zostały zrealizowane oraz, że postawiona teza została udowodniona. W kontekście zapisów Ustawy stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wskazuje na wysoki poziom ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydatki w zakresie dyscypliny, w której ubiega się Ona o nadanie stopnia doktora. Zrealizowana praca pokazuje, że Doktorantka opanowała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych zarówno w zakresie krytycznej analizy stanu wiedzy, jak i w odniesieniu do twórczego, indywidualnego wkładu w postaci zaproponowanej metodyki analizy właściwości heterostruktur HgCdTe za pomocą wybranych metod i dysertacji naukowej otrzymanych wyników.

Stwierdzam zatem, że opiniowana rozprawa całkowicie spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

*Janina Paweł*