



Dr hab. inż. Anna Micek-Ilnicka
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk

Kraków, dnia 4 listopada 2022 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karola Kulinowskiego

p.t. „Własności transportowe cienkich warstw półprzewodników szerokopasmowych”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana Karola Kulinowskiego zatytułowana „Własności transportowe cienkich warstw półprzewodników szerokopasmowych” powstała w trakcie realizacji Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich „Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej” (FCB) prowadzonych wspólnie, między innymi, przez Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej i Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej. Rozprawa została przygotowana pod kierunkiem dwóch promotorów dr hab. inż. Bartłomieja Spisaka (WFiIS) i prof. dr hab. inż. Marty Radeckiej (WIMiC) reprezentujących różne dyscypliny naukowe. Fakt ten odzwierciedla wyraźnie interdyscyplinarny charakter rozprawy doktorskiej. Dyskutowane przez autora aspekty fizyczne dotyczące tlenku tytanu(IV) przeplatają się z aspektami natury chemicznej, z syntezą tlenku i z właściwościami fizykochemicznymi. Autor podjął się zadania dopasowania matematycznych modeli przewodnictwa elektrycznego (modeli hoppingowych i modelu granic międzyziarnowych) do zmierzonych wielkości przewodnictwa elektrycznego, co wymagało dokładnego poznania właściwości transportowych cienkich warstw TiO_2 o różnej morfologii i krystaliczności. Analiza jakości dopasowania wspomnianych modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych umożliwiła podanie prawdopodobnych mechanizmów transportu elektronów w poszczególnych typach warstw TiO_2 .

Praca ma tradycyjną postać, składa się ze 108 stron i została podzielona na dwie części – literaturową i eksperymentalną. Zawiera kolejno rozdziały: *Wstęp*, *Modele przewodnictwa*



elektrycznego, Wyniki eksperymentalne, Podsumowanie zawierające rzadko występujący w rozprawach podrozdział p.t. *Kontynuacja badań*. Na końcu rozprawy zamieszczono *Dodatki A-C* dotyczące kolejno: wyprowadzenia równania Motta, rozważania modelu Millera-Abrahamsa i podejścia do liczenia pochodnej dla przypadku niejednorodnej siatki. We *Wstępie* doktorant jasno formułuje cele pracy. W Rozdziale 1: *Wybrane własności strukturalne i elektronowe w dwutlenku tytanu* autor opisuje metody uzyskania zdefektowanego TiO_2 jak i jego właściwości optyczne oraz analizuje model granic międzyfazowych. Pewien niedosyt pojawia się przy czytaniu części wstępnej do wyników eksperymentalnych, wynikający z faktu, że autor zamieścił tylko skrótowy opis techniki otrzymywania cienkich warstw TiO_2 metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego. Według mnie zastosowana metoda nanoszenia cienkich warstw TiO_2 wymaga napisania osobnego rozdziału, analogicznego do rozdziałów dotyczących metod badań fizykochemii cienkich warstw. W Rozdziale 2 doktorant przedstawia możliwe modele przewodnictwa w TiO_2 . Co jest istotne, autor podkreśla, że charakterystyka rzeczywistych ciał stałych jest bardziej skomplikowana niż to wynikała z analizy modelu struktury pasmowej ciał krystalicznych. Rozdział 3 zawiera *Wyniki eksperymentalne* dotyczące: analizy rentgenograficznej GID, pomiarów spektrofotometrycznych i elektrycznych, w tym opis stanowiska zaprojektowanego przez doktoranta do badań elektrycznych cienkich warstw w zakresie temperatur 15-300 K, z automatyczną rejestracją wyników.

Cennym doświadczeniem uzyskanym przez doktoranta jest opanowanie techniki kontrolowanego nanoszenia cienkich warstw tlenku, o grubościach 70-700 nm, prowadzące do uzyskania układów zawierających TiO , Ti_2O_3 czy TiO_{2-x} o różnym składzie fazowym (stosunku anatazu do rutyłu) i różnym stopniu krystalizacji wyraźnie widocznym na dyfraktogramach próbek. Ponadto dobierając warunki nanoszenia warstw doktorant otrzymał tlenki o różnym stopniu zdefektowania. Stosując skaningową mikroskopię elektronową autor przeprowadził szczegółową analizę morfologii mikrostruktur TiO_2 . Na uwagę zasługuje fakt, że analiza zdjęć SEM pozwoliła odtworzyć etapy wzrostu warstw TiO_2 . Z kolei zdjęcia przelamów próbek pozwoliły zaobserwować ciekawą formę krystalizacji TiO_2 , w postaci kolumn. Finalnym efektem badań doktoranta było dopasowanie określonych modeli przewodnictwa dla obszarów nisko- i wysokotemperaturowego. Poniżej temperatury



80 K przewodnictwo z powodzeniem opisuje model ES (Efrosa-Shklovskii'ego) podczas gdy w temperaturze powyżej 150 K do opisu przewodnictwa nadaje się model bądź przeskoków między najbliższymi sąsiadami (NNH) bądź model przeskoków o zmiennej odległości Motta.

Przechodząc do oceny rozprawy stwierdzam, że *Część literaturowa* pracy została napisana poprawnym językiem i zredagowana dość starannie. Dostrzeżone drobne niedociągnięcia **w części literaturowej** wymieniam poniżej wraz z moimi sugestiami:

- we *Wstępie* do rozprawy wydaje mi się zbędne opisanie przez autora zawartości poszczególnych rozdziałów, gdyż należy to do zadań recenzenta oraz zbędne jest zamieszczenie adnotacji o treści: „Praca została przygotowana i zredagowana za pomocą oprogramowania do składania i formatowania tekstów LATEX”,
- strona 20; podpis pod Rysunkiem 1.2 o treści „wykres entalpii w zależności od powierzchni właściwej ziaren” powinien uściślać, że chodzi o ziarna TiO_2 ,
- strona 22; podpis pod Rysunkiem 1.4 nie określa, że chodzi o gęstość stanów TiO_{2-x} , podpis powinien brzmieć: „Gęstość stanów TiO_{2-x} dla różnego odstępstwa od stechiometrii”.

Pozostałe zapytania i krytyczne uwagi, w tym dostrzeżone błędy redakcyjne, **dotyczące części eksperymentalnej** rozprawy przedstawiam poniżej:

- 1) Doceniam umiejętność pracy zespołowej, jednak pozwalam sobie zadać pytanie: Jaki był udział doktoranta w poszczególnych eksperymentach, w syntezach tlenków i w pomiarach ich właściwości fizykochemicznych?
- 2) Cienkie warstwy półprzewodników są specjalnie czułe na warunki zewnętrzne. W jaki sposób zsyntetyzowane próbki były przenoszone do aparatury do pomiarów elektrycznych. Jest to istotne, gdyż w warunkach normalnych na powierzchni próbek tworzy się warstwa ładunków. Mamy tam do czynienia z powstaniem stanów szybkich i powolnych, stąd też istotna jest historia próbki, która powinna być widoczna również w wynikach.
- 3) W jaki sposób mierzono wielkość odstępstwa od stechiometrii w TiO_{2-x} ?
- 4) Rysunek 3.15 przedstawia zmiany przewodnictwa w funkcji temperatury dla różnej grubości warstw TiO_2 . Jednak wykresy są ułożone przypadkowo, a powinny układać się zgodnie z równaniem 3.9. Najwyżej położony jest wykres dla warstw o grubości 640 nm (najwyższe



przewodnictwo), poniżej kolejno są wykresy dla grubości 110 nm, 75 nm, 270 nm i 180 nm. Podobne efekty obserwuje się na rysunku 3.17. Niezbędny jest komentarz do tych wyników.

5) Autor zastosował do pomiaru rezystancji metodę z dwoma miedzianymi elektrodami. Na styku metal-półprzewodnik przeważnie powstaje złącze o dużym nieliniowym oporze. W przypadku elektrod ze stopu miedzi należało wykonać pomiary w czterech punktów pomiarowych eliminując w ten sposób oporności kontaktowe lub zastosować elektrody np. platynowe. Wątpliwości budzi również przyłożenie elektrod do próbki, zamiast stałego przyczepienia ich przy użyciu pasty srebrowej.

6) Literaturę [1] na stronie 50 stanowi artykuł przeglądowy w *Chemical Reviews* natomiast do opisu metody otrzymywania cienkich warstw należałoby zacytować pozycję źródłową z tego artykułu.

7) W rozdziale 3.5 części eksperymentalnej brak jest cytowania numerów równań, zawartych w części literaturowej, wprowadzenie tej numeracji znacznie ułatwiłoby czytanie i wyjaśniłoby potrzebę sporządzania określonych wykresów do obliczania poszczególnych wielkości fizycznych (np. energii aktywacji)

8) Na stronie 91 wyjaśnienia wymagają skróty (Cu3_15_1, itp.) zastosowane w rozdziale *Kontynuacja badań* do określenia próbek tlenku miedzi.

9) We wzorach A13 i A16 brakuje określenia parametru (dR) po którym następuje całkowanie.

10) uwaga interpunkcyjna wynika z licznych braków przecinka przed „a”; przecinka nie stosujemy tylko w przypadku kiedy „a” możemy wymienić na „i”

Podsumowując, przedstawione w niniejszej recenzji niedoskonałości rozprawy doktorskiej wyłącznie prowokują do podjęcia dyskusji naukowej i nie umniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy. Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym, a zatem wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne o dopuszczenie Pana mgr inż. Karola Kulinowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

/Anna Micek-Ilnicka/