



Prof. dr hab. inż. Maria Gazda,
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Karola Kulinowskiego

Pt. „Własności transportowe cienkich warstw półprzewodników szerokopasmowych”

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska mgr. inż. Karola Kulinowskiego jest poświęcona właściwościom cienkich warstw tlenku tytanu o różnym składzie fazowym, stechiometrii tlenowej, mikrostrukturze i grubości. Karol Kulinowski przygotował rozprawę doktorską na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie pod opieką promotorów dr. hab. inż. Bartłomieja Spisaka i prof. dr hab. inż. Marty Radeckiej. Praca przedstawia bardzo ciekawe wyniki badań należących do jednego z ważnych współczesnych nurtów badań. W pracy przedstawiono i przedyskutowano właściwości strukturalne, elektryczne oraz optyczne warstw tlenku tytanu. Dzięki wszechstronnym badaniom obejmującym także metody symulacji komputerowych scharakteryzowano właściwości elektryczne warstw otrzymanych w różnych warunkach.

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Praca ma typowy układ, składa się z trzech głównych rozdziałów poprzedzonych listą symboli, spisem rysunków, spisem tabel i wstępem. Pracę zamyka podsumowanie, trzy uzupełniające dodatki i bibliografia. Rozdział pierwszy zawiera opis właściwości tlenku tytanu, natomiast rozdział drugi opisuje modele przewodnictwa elektrycznego, które można zastosować do opisu właściwości elektrycznych tlenku tytanu. Wyniki doświadczalne są przedstawione i przedyskutowane w rozdziale trzecim a podsumowane w rozdziale o tytule Podsumowanie. Spis literatury obejmuje 111 pozycji. Wśród odnośników jest 6 pozycji, których współautorem jest mgr inż. Karol Kulinowski.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Pierwsza część przeglądu literaturowego opracowanego przez K. Kulinowskiego na podstawie około 40-tu pozycji, wyczerpująco opisuje właściwości i strukturę tlenków tytanu uwzględniając również polikrystaliczną mikrostrukturę materiału. Druga część przeglądu opisuje modele przewodnictwa hoppingowego a w tym model hoppingu między najbliższymi sąsiadami oraz hoppingu zmiennozasięgowego bez- i z oddziaływaniem kulombowskim. W tej części przeglądu literaturowego Autor wykorzystał pięć podręczników fizyki ciała stałego oraz ponad 30 pozycji specjalistycznych. Ta część przeglądu literaturowego jest także wyczerpująca. Całą część

teoretyczną oceniam bardzo wysoko. Literatura została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i została opisana w sposób profesjonalny.

3.2 Cel pracy

Jako główny cel pracy doktorskiej Autor przyjął zbadanie wpływu wielkości ziaren, składu fazowego i grubości cienkich warstw dwutlenku tytanu na przewodnictwo elektryczne w temperaturach pomiędzy 16 i 300 K. Realizacja celu pracy wymagała przygotowania oraz scharakteryzowania warstw o różnej zawartości tlenków tytanu o różnej stechiometrii tlenowej, mikrostrukturze i grubości, a także przeprowadzenia badań zależności przewodności elektrycznej od temperatury i przeanalizowania ich wyników. Cel pracy jest ważny szczególnie ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauk fizycznych i został sformułowany w sposób jasny.

3.3 Zastosowane metody badawcze

W celu realizacji celów pracy Autor wytworzył warstwy stosując metodę reaktywnego rozpylania magnetronowego, przy czym skład fazowy, stechiometrię tlenową, mikrostrukturę i grubość warstw modyfikował poprzez zastosowanie atmosfery o różnym ciśnieniu parcjalnym tlenu w mieszance argonu i tlenu oraz różnego czasu nanoszenia.

Wytworzone warstwy zostały zbadane następującymi metodami:

- 1) Dyfraktometria rentgenowska w geometrii niskokątowej. Analiza dyfraktogramów pozwoliła na oszacowanie wielkości kryształitów oraz zawartości faz anatazu, rutylu i innych tlenków tytanu w warstwach;
- 2) Skaningowa mikroskopia elektronowa, która pozwoliła na zbadanie mikrostruktury warstw.
- 3) Spektrofotometria, dzięki której scharakteryzowane zostały właściwości optyczne warstw. W celu analizy współczynnika absorpcji Autor przygotował program w języku python.
- 4) Badanie temperaturowej zależności przewodności elektrycznej. Warto podkreślić, że w celu przeprowadzenia badań właściwości elektrycznych Autor zaprojektował nowe stanowisko badawcze, opracował metodykę prowadzenia badań oraz przygotował oprogramowanie w środowisku LabView umożliwiające automatyzację pomiarów.
- 5) Symulacje komputerowe.

Podsumowując, stwierdzam, że metody badawcze zastosowane do realizacji celów pracy doktorskiej Karola Kulinowskiego zostały wybrane i zastosowane prawidłowo.

3.3 Ocena wyników i omówienia wyników badań

Z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Karola Kulinowskiego zawiera bardzo ciekawe wyniki, które, co ważne, zostały osiągnięte w efekcie bardzo szerokich, systematycznych i samodzielnych badań. Wyniki nie budzą wątpliwości, większość z nich jest precyzyjnie opisana i przeanalizowana. Za najważniejsze wyniki uważam:

1. Pokazanie, że zawartość tlenu w atmosferze, w której warstwa jest nanoszona, poprzez wpływ na stechiometrię tlenową tlenku tytanu, wpływa na skład fazowy i

mikrostrukturę warstw a co za tym idzie wpływa też na wszystkie właściwości wynikające ze składu i mikrostruktury.

2. Wyznaczenie zależności temperaturowej przewodności i wnikliwa analiza właściwości elektrycznych warstw tlenków tytanu.
3. Przeanalizowanie mechanizmów przewodnictwa elektrycznego warstw oraz wyznaczenie parametrów charakteryzujących poszczególne mechanizmy. Przedyskutowanie warunków stosowalności modeli przewodnictwa hoppingowego a w tym model hoppingu między najbliższymi sąsiadami oraz model hoppingu zmiennozasięgowego bez- i z oddziaływaniem kulombowskim. Wykazanie, że przewodnictwo elektryczne tlenku tytanu może, z pewnymi zastrzeżeniami, być opisane modelem ES w temperaturze poniżej około 80 K, natomiast w temperaturach wyższych zachodzi hopping bez oddziaływań kulombowskich zmienno- lub stałozasięgowy.
4. Zaproponowanie nowej metody weryfikacji stosowalności modeli przewodnictwa hoppingowego na podstawie map obrazujących zakresy parametrów charakteryzujących te modele.
5. Uwzględnienie obecności granic międzyziarnowych w opisie przewodnictwa elektrycznego warstw.
6. Wyznaczenie lub oszacowanie szeregu różnych właściwości warstw lub właściwości nośników ładunku w warstwach, takich jak długość lokalizacji, odległości przeskoku, przerwa kulombowska i energia przeskoku, wartość optycznej przerwy energetycznej, energia aktywacji przewodnictwa, wysokość bariery potencjału granic międzyziarnowych oraz trój- i dwuwymiarowa gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Wymienione powyżej wyniki są ważne głównie ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauki fizyczne, ale uważam, że mogą się także przyczynić do rozwoju badań stosowanych.

3.4 Uwagi, pytania

Autor rozprawy napisał pracę i sformułował wnioski z dużą precyzją, niemniej jednak, nasunęły mi się w trakcie lektury pewne uwagi, pytania lub wątpliwości.

- 1) Opis nanoszenia warstw (rozdział 3.1) jest zdecydowanie niepełny. Na przykład, o tym w jaki sposób zmieniana była grubość warstw czytelnik dowiaduje się dopiero w rozdziale 3.2, tzn. „Wyniki pomiarów GID”. To samo dotyczy temperatury podłoża, na którym warstwy były nanoszone. W jednym miejscu rozdziału 3.2 podano, że „Na rysunku 3.7 przedstawiono dyfraktogramy cienkich warstw nanoszonych w temperaturze 350°C ..”. Nie jest jasne, czy ta informacja dotyczy wszystkich warstw opisanych w pracy.
- 2) Trochę mnie niepokoi, że badania różnymi technikami badawczymi były prowadzone na warstwach naniesionych na różne podłoża (warstwy do pomiarów mikrostruktury nanoszono na blachę tytanową, do pomiarów XRD na podłoża szklane i krzemowe a

- do badań własności elektrycznych, optycznych i grubości - na optyczne szkło kwarcowe). Z moich dotychczasowych doświadczeń z warstwami, wprawdzie były to warstwy o innym składzie, wynika że podłoże może wpływać na skład fazowy i szybkość powstawania warstwy, jej orientację krystaliczną itp. Czy Autor porównał jakieś cechy warstw na różnych podłożach? Bez wątpienia SEM warstw na szkłe da się zrobić.
- 3) We wzorze (3.2) B nie jest szerokością połówkową refleksu, tylko poszerzeniem refleksu (np. różnica między mierzonym i instrumentalnym FWHM). Korzystanie z uproszczonej wersji wzoru zaniża rozmiar krystalitów, przy czym w przypadku nano-krystalitów różnice są bardzo niewielkie. Tak czy inaczej, warto jednak opisywać wzory precyzyjnie.
 - 4) W celu analizy właściwości elektrycznych warstw, Autor słusznie korzystał z przebiegów otrzymanych tylko przy jednym kierunku zmian temperatury. Dlaczego wybrane zostało chłodzenie?
 - 5) Autor na rysunkach pokazujących zależność przewodności od temperatury przedstawia też pochodną $d \ln \sigma / d(1/kBT)$. Jest to bardzo dobry sposób pokazania wyników, ale w przypadku tych konkretnych badań nie nazywałabym tej wielkości energią aktywacji, ponieważ tylko w jednym rozważanym mechanizmie przewodnictwa występuje pojęcie energii aktywacji.
 - 6) Warunki stosowalności różnych modeli hoppingowych obejmują również sprawdzenie relacji pomiędzy temperaturą Debye'a a rozważanym zakresem temperatur. Czy Autor sprawdził spełnienie odpowiednich warunków?
 - 7) Wymieniając metody badawcze stosowane przez Autora, jako ostatni punkt wymieniłam symulacje komputerowe. Mam jednak pewne wątpliwości. Autor we wstępie napisał, że przeprowadził symulacje komputerowe mające na celu określenie wpływu rozpraszania oraz kontaktów na transport elektronów w układach półprzewodnikowych. Zakładam, że przeprowadził on wspomniane symulacje ale poza jednozdaniową informacją umieszczoną we wstępie pracy nie znalazłam żadnych konkretnych szczegółów na ten temat.
 - 8) Analizując niektóre właściwości Autor rozważa dwie wersje: połączenie szeregowe i równoległe faz anatazu i rutylu. Czy na podstawie otrzymanych wyników można postawić hipotezę co do dominującego typu połączenia? Jaką mikrostrukturę miałby materiał o połączeniu szeregowym?

Inne drobne błędy i nieścisłości:

- 1) „TiO₂ o strukturze rutylu jest jednoosiowym monokryształem anizotropowym o..” Dlaczego monokryształem?
- 2) „Początkowo stany te są neutralne ładunkowo ale stają się naładowane poprzez wiązanie się z wolnymi elektronami.” Co to znaczy „początkowo”?
- 3) „koncentrację ruchomych nośników” Powinno być: ruchliwych nośników.
- 4) „Z przedstawionego opisu wynika, że w odróżnieniu od krystalicznych ciał stałych, własności transportowe rzeczywistych materiałów mogą zmieniać się w zależności od temperatury...” Czy rzeczywiste ciała stałe nie są krystaliczne? Czy własności transportowe krystalicznych ciał stałych nie zależą od temperatury itd.?
- 5) „Półprzewodnik jest słabo skompensowany jeżeli przekrycie między funkcjami falowymi elektronów stanów domieszkowych jest niewielkie.” Nie rozumiem tego zdania. Gdy funkcje falowe elektronów domieszek nakładają się/lub nie, półprzewodnik

jest zdegenerowany lub nie. Jaki to ma związek z kompensacją donorów przez akceptory?

- 6) W zdaniu „Wartość przerwy kulombowskiej będzie więc zdecydowanie mniejsza od średniej odległości przeskoku $\Delta hop, ES$,” zakładam, że energia kulombowska miała tu być mniejsza od energii przeskoku.
- 7) Autor kilkunastokrotnie, moim zdaniem, niepotrzebnie używa słowo „zmiana”. Szczególnie to widać w podpisach pod rysunkami, np. podpis rys. 3.14 to „Zmiana przewodności oraz energii aktywacji w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw naniesionych przy różnej zawartości tlenu” a powinno raczej być „Przewodność oraz pochodna $d \ln \sigma / d(1/kBT)$ w funkcji temperatury dla serii cienkich warstw naniesionych przy różnej zawartości tlenu”;
- 8) Zdanie „Można pokazać, że wysokość bariery jest związana z energią aktywacji następującą relacją (wzór 3.10)” jest jak najbardziej prawdziwe, ale ponieważ to energia aktywacji przewodnictwa wynika z wysokości bariery potencjału, to raczej napisałabym je odwrotnie (energia aktywacji jest związana z wysokością bariery..). To samo dotyczy rys. 3.29, gdzie E_A powinna być zmienną zależną.
- 9) Numeracja odnośników literaturowych powinna zaczynać się od pozycji [1] ale raczej nie w spisie rysunków tylko w tekście pracy. Trochę zadziwiła mnie wielość sposobów zapisu PWN: [55] Państw. Wydaw. Naukowe; [56] Wydawn. Naukowe PWN; [57] Państwowe Wydaw. Naukowe i [58] PWN.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Karola Kulinowskiego stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego należącego do dyscypliny Nauki Fizyczne. Praca przedstawia bardzo ciekawe, nowe i wartościowe wyniki i cel sformułowany przez Autora został osiągnięty. Wymienione w recenzji drobne i nieliczne niedociągnięcia są głównie natury formalnej i nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Karol Kulinowski bez wątpliwości wykazał się dużą samodzielnością w prowadzeniu pracy naukowej oraz dużą wiedzą teoretyczną. Praca z nadmiarem spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uważam że rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr inż. Karola Kulinowskiego zdecydowanie wykracza poza typowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, jest w pełni profesjonalna i jest przy tym bardzo dobrze napisana. Warto również podkreślić, że część wyników zawartych w pracy jest już obecnie przez autora opublikowana w sześciu pracach, z których 3 są opublikowane w czasopiśmie o współczynniku oddziaływania ponad 2. Zakładając, że Autor na obronie wyjaśni moje niewielkie wątpliwości rozważam postawienie wniosku o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr. inż. Karola Kulinowskiego.

M. Gauds

