



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 7 września 2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewelina Zdanowicz
pt. „Electronic phenomena at GaN-based interfaces studied by electromodulation
spectroscopy”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Ewelina Zdanowicz obejmuje badania doświadczalne z wykorzystaniem metody modulowanego elektroodbicia. Metoda ta, jest od wielu już lat rozwijana na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej i świetnie nadaje się do badania zjawisk zachodzących na powierzchni półprzewodników, a także na złączach różnych materiałów występujących w nanostrukturach półprzewodnikowych. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Ewelinę Zdanowicz z wykorzystaniem tej klasycznej metody bardzo dobrze wpisują się w aktualny, światowy nurt badań nad atomowo cienkimi materiałami warstwowymi, motywowanych w dużej mierze ich praktycznym zastosowaniem w elektronice i optoelektronice. Unikatowe właściwości pojedynczych warstw, czy też struktur składających się niewielkiej liczby warstw atomowych, otwierają nowe możliwości dla elastycznej, transparentnej optoelektroniki, ale też wielu innych aplikacji, w których nowe materiały łączy się z ugruntowanymi technologiami półprzewodnikowymi – np. związanymi z azotkiem galu (GaN). Dlatego przeprowadzone przez mgr inż. Ewelinę Zdanowicz badania własności elektronowych złącz (interfejsów) GaN z ważnymi technologicznie materiałami takimi jak heksagonalny azotek boru (hBN) wykorzystywany w strukturach typu NanoLego oraz perowskitami, które są obiecujące dla zastosowań fotowoltaicznych uważam za bardzo ważne. Oprócz znaczenia aplikacyjnego, bardzo istotnym elementem rozprawy jest próba zrozumienia procesów fizycznych zachodzących na złączach GaN z różnymi materiałami, w szczególności w sytuacji istniejących kontrowersji interpretacyjnych, np. dotyczących obserwowanych eksperymentalnie zależności temperaturowych. Dość oczywistym punktem wyjścia do poznania zachowania nośników ładunku na złączach GaN z różnymi materiałami jest dogłębne poznanie procesów zachodzących na powierzchni tego półprzewodnika w otoczeniu powietrza. Takie podejście odzwierciedlone jest w cyklu czterech oryginalnych prac opublikowanych w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, składających się na rozprawę doktorską mgr inż. Eweliny Zdanowicz. Podjęcie badań stanowiących podstawę tych publikacji wymagało bardzo dobrego opanowania modulacyjnych technik pomiarowych oraz umiejętnej analizy i interpretacji uzyskanych danych eksperymentalnych. Uważam, że zawarte w tych pracach wyniki są bardzo interesujące i wnoszą nowe informacje o strukturze elektronowej powierzchni GaN, a

szczególnie o własnościach interfejsów GaN z materiałami warstwowymi oraz procesach fizycznych w nich zachodzących.

Rozprawa składa się z 5 rozdziałów, przy czym Rozdział 1 stanowi ogólne wprowadzenie do tematyki badań, jest on poprzedzony zgrabnym streszczeniem pracy. W części 1.1 jasno przedstawiono motywację pracy oraz hipotezę badawczą. W kolejnych podrozdziałach omówione zostały podstawy teoretyczne, bezkontaktowych, modulacyjnych metod spektroskopowych - fotoodbicia i elektroodbicia. Przedstawiono wzory umożliwiające wyznaczenie podstawowych parametrów nanostruktur półprzewodnikowych, w tym energii przerwy energetycznej oraz pól elektrycznych wbudowanych w te struktury. Autorka wykazała się dobrą znajomością literatury przedmiotu, dotyczącej technik eksperymentalnych, jak też badanych materiałów i struktur. Mam do tej części tylko jedno pytanie związane z kształtem linii dla fotoodbicia i elektroodbicia. Na str. 4 pada stwierdzenie, że jest on inny dla materiału objętościowego i dla struktur kwantowych, natomiast w pracy skupiono się na przypadku dotyczącym materiałów objętościowych. Pewnie dla czytelnika ważną byłaby informacja, kiedy opis dla materiału objętościowego przestaje być właściwy w badaniach struktur warstwowych i złącz różnych materiałów?

W kolejnych częściach rozdziału pierwszego przedstawiono podstawowe właściwości GaN, kryształów van der Waalsa z uwzględnieniem grafenu, heksagonalnego azotku boru (hBN) oraz perowskitów. Omówiono podstawowe zastosowania tych materiałów i ich struktur. Do tej części mam też tylko jeden komentarz dotyczący zaprezentowanego na rysunku 1.4 schematu struktury pasmowej GaN. Schemat ten odnosi się do GaN poddanego naprężeniom. Byłoby dobrze odnieść wartości rozszczepień do parametrów oddziaływania z polem krystalicznym oraz oddziaływania spin-orbita i wyjaśnić jakich parametrów spodziewamy się dla warstw homoepitaksjalnych, a jakich dla heteroepitaksjalnych na szafirze czy SiC. Chętnie usłyszę opinię Kandydatki na ten temat. Powyższe uwagi nie wpływają jednak znacząco na ogólną pozytywną ocenę tej wprowadzającej części rozprawy.

Rozdział 2 stanowi artykuł naukowy:

“The influence of the photovoltaic effect on the surface electric field in GaN”

Ewelina Zdanowicz *, Artur P. Herman , Robert Kudrawiec

Applied Surface Science 577 (2022) 151905.

W tej publikacji mgr inż. Ewelina Zdanowicz jest pierwszą autorką i jednocześnie autorką korespondencyjną. Zadeklarowany przez nią wkład do pracy, obejmujący wykonanie eksperymentów, analizę i prezentację danych oraz przygotowanie manuskryptu zostało potwierdzone przez współautorów.

Warto podkreślić, że czasopismo Applied Surface Science ma wysoką punktację w wykazie czasopism Ministra Edukacji i Nauki, wynoszącą aktualnie 140 pkt. oraz duży współczynnik wpływu równy $IF=6,7$ (wg. Web of Science). Praca była cytowana już 4 razy, co uważam za dobry wynik, biorąc pod uwagę niedawną datę publikacji.

W pracy tej badania odbicia modulowanego optycznie i elektrycznie umożliwiły zbadanie wpływu efektu fotowoltaicznego (PV) na wysokość bariery powierzchniowej w GaN. Wykazano, że efekt fotowoltaiczny może wpływać na wielkość wbudowanego w strukturę

pola elektrycznego. Ujawniło się to znakomicie przy zamianie konfiguracji eksperymentalnej - od konfiguracji ciemnej do jasnej. Świadomość tego faktu umożliwia uzyskanie dodatkowych informacji o procesach zachodzących na złączach półprzewodnikowych - nie tylko powierzchni GaN. Uzyskane wyniki jasno wskazują jak ważna jest optymalizacja warunków pomiarowych i świadomość wpływu na uzyskiwane rezultaty wbudowanych w struktury warstwowe pól elektrycznych. Pracę czyta się dobrze. Jedyna bardzo drobna uwaga, która nasunęła mi się podczas jej lektury dotyczy Rys. 1. (a) oraz (b). Wydaje mi się, że byłoby dobrze zaznaczyć bieg promienia lasera po odbiciu od próbki. Najlepiej aby linia obrazująca wiązkę laserową miała inny kolor. To uświadomiłoby to czytelnikowi, że rozproszone światło laserowe biegnie poza detektor. Ta uwaga nie wpływa jednak na bardzo dobry odbiór pracy. Pokazuje ona ogromne możliwości modulacyjnej spektroskopii odbiciowej, które mogą być bardzo przydatne jako efektywna, nieniszcząca metoda badań nowoczesnych struktur półprzewodnikowych.

Rozdział 3 stanowi artykuł naukowy:

“Toward h-BN/GaN Schottky Diodes: Spectroscopic Study on the Electronic Phenomena at the Interface”

Ewelina Zdanowicz,* Artur P. Herman, Katarzyna Opołczyńska, Sandeep Gorantla, Wojciech Olszewski, Jarosław Serafińczuk, Detlef Hommel, and Robert Kudrawiec*

ACS Applied Materials & Interfaces 2022, 14, 6131–6137

Czasopismo ACS Applied Materials & Interfaces ma najwyższą punktację w wykazie czasopism Ministra Edukacji i Nauki, wynoszącą aktualnie 200 pkt. oraz wysoki współczynnik wpływu $IF=10.383$ (wg. Web of Science). Praca była cytowana już 10 razy co jest znakomitą rezultatem, biorąc pod uwagę, że została opublikowana niedawno. Wkład do pracy, zadeklarowany przez mgr inż. Ewelinę Zdanowicz, obejmujący wykonanie eksperymentów optycznych, analizę wyników optycznych i elektrycznych, prezentację danych, koordynację procesu przygotowania diod Schottky'ego oraz przygotowanie manuskryptu zostało potwierdzone przez współautorów w stosownych oświadczeniach.

W tej pracy wykorzystano spektroskopię modulowanego odbicia do zbadania położenia poziomu Fermiego w złączu h-BN/GaN. Jest to bardzo ważny układ z punktu widzenia zastosowań w różnych układach hybrydowych łączących GaN z aktualnie badanymi kryształami warstwowymi 2D. W mojej opinii szczególnie ważnym wynikiem pracy jest wytworzenie struktur z diodami diod Schottky'ego wykorzystującymi złącze h-BN/GaN. Warto podkreślić jest to, że pomiary elektryczne charakterystyk I-V złącza h-BN/GaN dostarczają parametrów zgodnych z tymi uzyskanymi z pomiarów odbiciowych. W prezentowanej strukturze znacznie obniżono prądy w konfiguracji zaporowej, przy zwiększonym jednak napięciu przewodzenia. Warto zastanowić się jaka mogłaby być strategia, która przy zmniejszeniu prądu zaporowego nie powodowałaby wzrostu wartości napięć progowych w kierunku przewodzenia? Chciałbym też dowiedzieć się, jak można interpretować przedstawione w części Supporting Information zmiany widoczne w kształcie charakterystyk I-V? Czy badane zależności wykazywały histerezę? Powyższe pytania wynikają raczej z ciekawości recenzenta i nie zmieniają opinii o bardzo wartościowych, godnych wyróżnienia wynikach uzyskanych w tej części rozprawy.

Rozdział 4 stanowi artykuł naukowy:

„The influence of Fermi level position at the GaN surface on carrier transfer across the MAPbI₃/GaN interface”

Ewelina Zdanowicz, Artur P. Herman, Łukasz Przypis, Katarzyna Opołczyńska, Jarosław Serafińczuk, Mikołaj Chlipała, Czesław Skierbiszewski and Robert Kudrawiec
Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 16492

W pracy tej dr inż. Ewelina Zdanowicz jest pierwszą autorką i jednocześnie autorką korespondencyjną. Zadeklarowany przez nią, wiodący wkład do pracy obejmujący wykonanie eksperymentów odbiciowych, badań fotoprądu, analizę i prezentację danych, koordynację procesu wytwarzania fotodetektora oraz przygotowanie manuskryptu zostało potwierdzone przez współautorów. Czasopismo Phys. Chem. Chem. Phys. ma bardzo dobrą punktację w wykazie czasopism Ministra Edukacji i Nauki, wynoszącą aktualnie 100 pkt. oraz znaczący współczynnik wpływu równy 3,3 (wg. Web of Science). Wydaje się, że ze względu na to, że została opublikowana w roku 2023, jeszcze nie była cytowana, ale jestem pewien, że wkrótce to nastąpi.

W tej pracy z wykorzystaniem bezkontaktowej spektroskopii odbiciowej badano transfer ładunku w układzie MAPbI₃/GaN. Wykazano, że pokrycie GaN warstwą MAPbI₃ spowodowało wzrost bariery powierzchniowej dla nośników w GaN. Wykonane badania wskazują na to, że kierunek transferu nośników ładunku przez złącze MAPbI₃/GaN zależy od położenia (zaczepienia) poziomu Fermiego na powierzchni GaN. Ważnym elementem pracy jest wykonanie, nie wymagającego zewnętrznego zasilania, fotodetektora opartego o złącze MAPbI₃/GaN. Jest to bardzo obiecujące rozwiązanie, które wykazuje szerokopasmową pracę detektora. Również tę pracę oceniam bardzo dobrze.

Rozdział 5 stanowi artykuł naukowy:

“Origin of Surface Barrier Temperature Dependence for the Polar GaN Surface”

Ewelina Zdanowicz, Artur P. Herman, Marta Sobanska, Zbigniew R. Zykiewicz, Wojciech Olszewski, Detlef Hommel, and Robert Kudrawiec
ACS Appl. Electron. Mater. 2022, 4, 5017–5025

Również w tej publikacji mgr inż. Ewelina Zdanowicz jest pierwszą autorką i jednocześnie autorką korespondencyjną. Zadeklarowany przez nią, wiodący wkład do pracy obejmujący wykonanie eksperymentów, analizę i prezentację danych oraz przygotowanie manuskryptu zostało potwierdzone przez współautorów. Czasopismo ACS Appl. Electron. Mater. jest stosunkowo młode i ma w wykazie czasopism Ministra Edukacji i Nauki punktację wynoszącą aktualnie tylko 20 pkt. jednak pomimo tego posiada wysoki już współczynnik wpływu równy IF=4,494 (wg. Web of Science). Nie znalazłem jeszcze jej cytowanej publikacji, ale jestem pewien, że wkrótce to nastąpi.

W pracy badano zależność powierzchniowej bariery potencjału w GaN od temperatury. Wykazano w niej, że ani desorpcja powierzchni nie wywołana temperaturą, ani zanieczyszczenia powierzchni, ani redukcja przerwy energetycznej nie wyjaśniają uzyskanych

wyników doświadczalnych. Wykluczono również znaczącą rolę efektów piezoelektrycznych w obserwowanym zachowaniu. Przeprowadzana, dogłębna analiza wyników doświadczalnych wykazała, że kluczowe znaczenie dla obserwowanego zachowania ma indukowana temperaturowo redystrybucja nośników ładunku w strukturze. Trudno się nie zgodzić, że zastosowana metodologia pomiarów bezkontaktowego odbicia światła umożliwia kompleksowe badanie wpływu warunków zewnętrznych na powierzchnię i złącza GaN z różnymi materiałami, w szczególności z kryształami van der Waalsa. Jedyna uwaga, która nasuwa mi się, przy lekturze artykułu dotyczy, prezentowanej w części Supporting Information zależności temperaturowej przerwy energetycznej. Zastosowana formuła Varshni'ego nie ma podstaw fizycznych i wydaje się, że lepiej byłoby skorzystać z opisu, w którym naturalne znaczenie mają obsadzenia stanów fononowych w kryształach. Podobnie jak poprzednie prace składające się na rozprawę doktorską mgr inż. Eweliny Zdanowicz, również i tę oceniam bardzo wysoko.

Wraz czterema publikacjami stanowiącymi rozprawę doktorską mgr inż. Ewelina Zdanowicz opublikowała 13 prac w czasopismach z listy filadelfijskiej. Były one cytowane dotychczas 38 razy (bez autocytowań) co pozwoliło na osiągnięcie indeksu $h=5$. Jest to bardzo dobry wynik na tym etapie kariery naukowej. Jak już wspomniałem, mgr inż. Ewelina Zdanowicz wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, o czym świadczy bogata bibliografia, zarówno dotycząca Rozdziału 1. jak też artykułów stanowiących rozprawę. Są to oryginalne artykuły opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych, dobrze pasujące do poruszanych zagadnień. Strona językowa językową pracy nie budzi ona zastrzeżeń.

Przechodząc do podsumowania uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Zdanowicz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Kandydatka do stopnia doktora udowodniła, że posiada już dużą wiedzę w zakresie dyscypliny nauki fizyczne. Pokazała też, że potrafi stosować zaawansowane metody eksperymentalne i efektywnie korzysta z różnorodnych metod analizy danych pomiarowych. Potrafi samodzielnie zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. W mojej opinii osiągnęła poziom dojrzałego naukowca, który może podjąć samodzielnie pracę naukową. Wnioskuje więc o dopuszczenie mgr inż. Eweliny Zdanowicz do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Ponadto uważam, że przedstawione w rozprawie badania zjawisk fizycznych na złączach hBN/GaN są bardzo wartościowe i wpisują się w gorący nurt badań światowych struktur hybrydowych. Biorąc pod uwagę wysoką jakość przeprowadzonych eksperymentów oraz szczegółową analizę i znaczenie uzyskanych rezultatów wnoszę o wyróżnienie rozprawy.



