

Warszawa 17.08.2023

dr hab. Grzegorz Cywiński, prof. IWC PAN

Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk

ul. Sokołowska 29/37

01-142 Warszawa

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

Rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dra hab. Roberta Kudrawca. Promotorem pomocniczym był dr Artur Herman.

Praca mgr inż. Eweliny A. Zdanowicz składa się z serii czterech publikacji poświęconych badaniu zjawisk elektronowych na złączach azotku galu (GaN) z powietrzem, z h-BN tzn. z kryształem van der Waals’a i perowskitem  $\text{MAPbI}_3$  za pomocą metod spektroskopii elektromodulacyjnej, a zwłaszcza elektroodbicia bezkontaktowego. Głównym celem tej rozprawy jest zbadanie zachowania nośników na powierzchni GaN i na jego interfejsach z nowymi materiałami. **W pierwszym rozdziale** przedstawiony jest krótki wstęp dot. tematu rozprawy oraz badanych w niej materiałów. Wyczerpujący opis metodologii jest napisany w sposób zrozumiały i pomimo dużej ilości szczegółów dot. struktury próbek, wariantów użytych eksperymentów spektroskopii modulacyjnej oraz rozważań teoretycznych dla odbicia elektromodulacyjnego, świadczy o dużym zrozumieniu tematu przez autorkę i stanowi solidną podstawę dla jej badań. W kolejnej części pracy, składającej się z czterech rozdziałów odpowiadających poszczególnym publikacjom, przedstawione są szczegóły badanych zagadnień oraz precyzyjnie zdefiniowany jest wkład autorki rozprawy. Wszystkie cztery publikacje zaprezentowane w rozdz. 2-5 to prace w recenzowanych czasopismach o międzynarodowej renomie. Należy podkreślić, że w tych publikacjach mgr inż. E. A. Zdanowicz jest zarówno pierwszym jak i korespondencyjnym autorem. **Rozdział drugi** dotyczy publikacji E. Zdanowicz et al. *Applied Surface Science* 577 (2022) 151905 zatytułowanej: *The influence of the photovoltaic effect on the surface electric field in GaN*. Zawiera ona wprowadzenie do metodologii badań, w którym następnie analizowany jest wpływ efektu fotowoltaicznego na wbudowane pole elektryczne na powierzchni GaN. Określono w nim optymalne warunki pomiarowe dla przyszłych eksperymentów oraz wyjaśniono architekturę struktur z kontrolowanym rozkładem wbudowanego pola elektrycznego, które stanowią platformę badawczą dla dalszych prac. Opisano w szczególności struktury van Hoof na GaN n- i p- typu wraz z odniesieniem się stanu wiedzy dot. do rekonstrukcji, gęstości stanów powierzchniowych, oraz ich górnej i dolnej osobliwości zlokalizowanych wewnątrz przerwy zabronionej GaN. Spektra elektroodbicia, zawierające oscylacje Franza-Kiełdysza, posłużyły do wyznaczenia pola elektrycznego w strukturze dla różnych konfiguracji eksperymentu. Rezultaty spektroskopowe są zaprezentowane w sposób przejrzysty i szczegółowo wyjaśnione, a konkluzje dotyczące wpływu efektu fotowoltaicznego są jednoznacznie uzasadnione eksperymentami w tzw. jasnej oraz ciemnej konfiguracji. Praca zawiera ważne dla dalszych eksperymentów konkluzje dot. istotnego zmniejszania się zmierzonego

wbudowanego pola elektrycznego z powodu obserwowanego efektu fotowoltaicznego. Zmianę tą w przypadku jasnej konfiguracji oszacowano na 35%, a w przypadku ciemnej konfiguracji na istotnie mniejszą, ale nie niezaniechaną. Autorka w ten sposób definiuje preferowaną konfigurację oraz podkreśla iż eksperymenty należy prowadzić przy minimalnej intensywności oświetlenia zapewniającej jednocześnie zadawalający stosunek sygnału do szumu. **Rozdział trzeci** to publikacja E. Zdanowicz et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 6131–6137 zatytułowana *Toward h-BN/GaN Schottky Diodes: Spectroscopic Study on the Electronic Phenomena at the Interface* i poświęcona jest spektroskopowym badaniom elektromodulacyjnym interfejsu h-BN/GaN. Praca zawiera wstęp, a następnie opis metodologii wytwarzania, charakteryzacji oraz pomiarów badanych struktur. Pomiar bezkontaktowego elektroodbiccia przeprowadzono w konfiguracji ciemnej, której wybór jest uzasadniony konkluzjami z pracy poprzedniej. Poprzez analizę wyników elektroodbiccia dla struktur van Hoof na GaN oraz heterostruktury h-BN/GaN na jej bazie, zaproponowano, że h-BN powoduje wzrost wysokości bariery powierzchniowej w GaN, co wskazuje na przesunięcie poziomu Fermiego w głąb przerwy energetycznej GaN. Związano to z transferem elektronów z powierzchniowych stanów GaN do natywnych stanów akceptorowych w h-BN. W rozdziale tym również przedstawiono dwie konstrukcje oraz charakterystyki *I-V* diod Schottky'ego dla referencyjnego GaN oraz heterostruktury h-BN/GaN, których porównanie wskazuje na wzrost bariery potencjalnej i jest spójne z zaproponowanym modelem. **Rozdział czwarty** to publikacja E. Zdanowicz et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25, 16492 zatytułowana *The influence of Fermi level position at the GaN surface on carrier transfer across the MAPbI<sub>3</sub>/GaN interface* i skupia się na badaniu transferu nośników na interfejsie MAPbI<sub>3</sub>/GaN, gdzie MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Wykazano w nim, że kierunek transferu nośników zależy od położenia poziomu Fermiego na powierzchni GaN w strukturach azotkowych n- i p-typu. Na wstępie opisana jest metodologia eksperymentu tzn. wykonania struktur van Hoof na GaN typu n i p, pokrycia ich perowskitem, wykonania fotodetektora, a następnie ich charakteryzacji, pomiarów elektroodbiccia oraz fotoprądu podczas modulowanego pobudzania laserami UV. Wykazano, że pokrycie powierzchni GaN materiałem perowskitu spowodowało odpięcie się powierzchniowego poziomu Fermiego od pierwotnej pozycji. Skorelowano to z transferem ładunku przez interfejs MAPbI<sub>3</sub>/GaN w zależności od użytego typu n- lub p- struktury van Hoof z powierzchni GaN do perowskitu oraz z perowskitu do GaN, odpowiednio. Ponadto w pracy, przedstawiono szybki, samozasilający fotodetektor na bazie tego złącza, co może mieć znaczenie dla przyszłych zastosowań w optoelektronice. **W rozdziale piątym**, którym jest publikacja E. Zdanowicz et al. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022, 4, 5017–5025 zatytułowana *Origin of Surface Barrier Temperature Dependence for the Polar GaN Surface*, opisano genezę zależności temperaturowej bariery powierzchniowej na polarnej powierzchni GaN. W metodyce opisany jest sposób wytwarzania azotkowych struktur van Hoof n i p typu wraz z metodami nanoszenia na nie h-BN i grafenu, a następnie przedstawiono krótki opis metody bezkontaktowego elektroodbiccia w konfiguracji ciemnej. Porównano też obecny stan wiedzy dot. gęstości stanów powierzchniowych dla związków III-V, w szczególności specyfiki dla GaN (tzw. górne i dolne osobliwości gęstości stanów powierzchniowych) biorąc jako odniesienie GaAs, gdzie obserwowana jest tylko jedna osobliwość w gęstości stanów powierzchniowych i w związku z tym stałe przypięcie powierzchniowego poziomu Fermiego niezależnie od poziomu domieszkowania. Następnie przedstawiono szczegółowe badania elektroodbiccia w funkcji temperaturach (w zakresie 298-440K), w tym porównanie n i p typu struktur van Hoof na GaN, GaAs, hybrydowych struktur grafen/GaN i h-BN/GaN, wraz ze staranną ich analizą. Zaproponowano wyjaśnienie obserwowanych zależności poprzez mechanizm temperaturowo-indukowanej redystrybucji nośników na powierzchni GaN. Uwzględniono przy tym obserwowany ze wzrastającą temperaturą wzrost bariery energii powierzchniowej dla elektronów i dziur w GaN, a następnie porównując do GaAs, w którym powierzchniowy poziom Fermiego jest niezależny od domieszkowania. Całość pracy potwierdza hipotezę, że metodyka łącząca wykorzystanie struktur GaN z kontrolowanym rozkładem wbudowanego pola elektrycznego oraz spektroskopię bezkontaktowego

elektroodbicia jest w pełni zastosowalna do badań zachowania nośników na powierzchni GaN oraz na ich interfejsach z kryształami van der Waals'a. Te wyniki mają znaczący wpływ dla przyszłej optoelektroniki i są interesujące zarówno dla środowiska naukowego, jak i sektora komercyjnego.

Praca doktorska mgr inż. Eweliny Anny Zdanowicz napisana jest starannie i dobrym językiem, choć dostrzegłem parę nieznaczących literówek i innych potknięć edytorskich, z których część mogła wynikać z użytego edytora lub w przypadku opublikowanego artykułu leżeć po stronie wydawnictwa. Rozprawa jest zrozumiała dla czytającego i wyczerpuje prezentowany zakres zagadnień, równocześnie dostarczając niezbędnych odnośników literaturowych. W moim odczuciu rozprawa świadczy o dobrym rozumieniu zagadnień, które zostały w niej zaprezentowane oraz bardzo dobrym warsztacie Doktorantki, również przydatnym dla dalszego rozwijania tematyki w przyszłości. Dodatkowo szata graficzna pracy jest ogólnie bardzo dobra i w sposób przemyślany prezentuje wyniki wraz z innymi niezbędnymi informacjami.

Podsumowując, należy stwierdzić iż poprzez porównawczą analizę różnych materiałów i struktur autorka prawidłowo wskazuje mechanizmy odpowiedzialne za zaobserwowane zjawiska. Praca doktorska jest starannie zorganizowana i prezentuje dogłębne badania na temat zjawisk elektronicznych na heterointerfejsach i w strukturach z azotku galu. Wykorzystanie bezkontaktowej spektroskopii elektromodulacyjnej pozwoliło na uzyskanie wartościowych danych i wniosków na temat badanych materiałów. Wyniki pracy mogą mieć praktyczne zastosowania w dziedzinie fizyki półprzewodników oraz optoelektroniki. Autorka wykazała się dobrą znajomością zagadnień związanych z badanymi materiałami i opanowanymi technikami pomiarowymi. Wyniki badań zostały klarownie przedstawione, a analiza danych została wykonana rzetelnie i dokładnie. Praca zawiera również podsumowanie oraz szczegółowe odniesienia do literatury naukowej wraz z omówieniem ewentualnych ograniczeń metod badawczych. Dzięki temu na jej podstawie możliwe jest kontynuowanie podobnych badań w celu dalszego rozwijania tematyki. Praca doktorska mgr inż. Eweliny Anny Zdanowicz to wartościowe i solidne badania zjawisk elektronicznych na heterointerfejsach na azotku galu.

Uważam, że przedstawiona mi praca doktorska mgr inż. Eweliny Anny Zdanowicz stanowi oryginalne rozwiązanie problemów naukowych dotyczących badania zjawisk elektronowych na złączu GaN/powietrze, GaN/kryształ van der Waals'a i GaN/perowskit metodami spektroskopii elektromodulacyjnej. Doktorantka wykazała się głęboką wiedzą oraz zrozumieniem odpowiednich procesów fizycznych, wykazuje wysokie kompetencje eksperymentalne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w zakresie fizyki. Jej praca doktorska spełnia zatem warunki stawiane pracom doktorskim, podane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Eweliny Anny Zdanowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie uważam, że rozprawa mgr inż. Eweliny Anny Zdanowicz w bardzo istotny sposób przyczynia się do zrozumienia procesów elektronowych na złączu GaN/powietrze, GaN/kryształy van der Waals'a i GaN/perowskit metodami spektroskopii elektromodulacyjnej, co umożliwi głębsze zrozumienie fizyki tych materiałów oraz heterostruktur. Na tej podstawie **wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.**



Grzegorz Cywiński