

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Trzyny-Sowy
pt. *„Klasy i specjacje utlenionych związków półprzewodnikowych SnTe i PbTe oraz ich
komponentów”*

Opinia ogólna

Przedłożona mi do recenzji dysertacja doktorska przygotowana przez Panią magister inżynier Małgorzatę Trzynę-Sowę jest opracowaniem, które należy ocenić zdecydowanie pozytywnie.

Autorka recenzowaną rozprawę doktorską przygotowała w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierunkiem prof. dra hab. Mikołaja Berchenko oraz promotora pomocniczego dra Wojciecha Bochnowskiego.

Praca ta stanowi dowód bieżącej orientacji Autorki w planowaniu i przeprowadzaniu badań jakościowych, analizy danych i konstruowania wniosków. Podjęty temat jest aktualny i istotny dla rozwoju nauk fizycznych, a szczególnie dla fizyki półprzewodników w zakresie podczerwieni. **W związku z powyższym podjęcie się przez Doktorantkę badań klastrow i specjacji utlenionych związków półprzewodnikowych SnTe i PbTe oraz ich komponentów uważam za uzasadnione i przyczyniające się do rozwoju nauk fizycznych.**

1. Zagadnienie

W ciągu ostatniej dekady prace nad izolatorami topologicznymi zdominowały badania materiałów półprzewodnikowych. Jednym z problemów, z jakimi mierzą się eksperymenciatorzy, jest utlenianie powierzchni kryształów, które prowadzi do degradacji właściwości topologicznych. Praca doktorska Małgorzaty Trzyny-Sowy, wpisując się w aktualne trendy badań powierzchni materiałów tworzących kryształy półprzewodnikowe, dotyczy problemu utleniania powierzchni półprzewodników, ze szczególnym uwzględnieniem związków SnTe, PbTe.

Zrozumienie mechanizmów występujących na powierzchni w wyniku tworzenia klastrow i specjacji tlenków, poza aspektem naukowym, ma nieocenione znaczenie praktyczne, odgrywa bowiem kluczową rolę w optymalizacji procesu otrzymywania wysokiej jakości półprzewodników.

Dodatkową wartość poznawczą, jaką zawiera recenzowana rozprawa, stanowi część dotycząca metodyki pomiarów SIMS w aspekcie poprawy wykrywalności komponentów poprzez użycie specyficznych klastrow. **Interesującym rozwiązaniem, jakie zaproponowała Doktorantka, jest zaaplikowanie metody analizy klastrow i specjacji molekularnej w wybranych materiałach półprzewodnikowych stosowanej dotąd powszechnie jedynie dla związków organicznych.**

2. Wykorzystanie metod pomiarowych

Podstawową metodą, jaką Doktorantka posłużyła się do realizacji celów badawczych, była Spektrometria Mas Jonów Wtórnych z Analizą Czasu Przelotu (TOF SIMS). W przypadku SnTe Autorka uzupełniła wyniki badań składu o analizę powierzchni z wykorzystaniem Rentgenowskiej Spektrometrii Fotoelektronów (XPS), Spektrometrii Ramana i badań mikroskopowych. Dodatkowo do analizy danych eksperymentalnych Doktorantka zastosowała modele (model Ploga do analizy tlenków) oraz metody numeryczne (symulacje procesu implantacji w programie SRIM).

Niedostatkami recenzowanej dysertacji jest jednak ograniczona ilość informacji o strukturze materiałów i topografii powierzchni. W części eksperymentalnej nie zostały przedstawione badania powierzchni, np. metodą AFM czy analizą struktury metodą XRD.

3. Materiał badawczy

W ocenianej dysertacji Doktorantka na podstawie badań doświadczalnych scharakteryzowała utlenioną powierzchnię wybranych związków półprzewodnikowych z grupy IV-VI. Cykl badań otwiera analiza utlenionych powierzchni metali, co pozwoliło Autorce na obserwację klastrów i specjacji w materiałach jednoskładnikowych (Bi, Pb, Sn, Te, Se). Pozyskane informacje zostały zaaplikowane do rozważań procesu tworzenia tlenków na powierzchni kryształów półprzewodnikowych SnTe i PbTe.

Doktorantka wykazała się umiejętnością doboru zestawu materiałów, wpisując się w aktualną tematykę badawczą, ponieważ obecnie coraz częściej uwagę eksperymentatorów skupia analiza powierzchni materiałów półprzewodnikowych. Materiały z grup IV-VI były, co prawda, badane intensywnie w latach osiemdziesiątych, jednak obecnie, z uwagi na odkrycie nieznanych dotąd nowych właściwości, przeżywają renesans. Aktualne prace badawcze zaowocowały odkryciem nowej klasy materiałów, do których należą izolatory topologiczne (TI) i topologiczne półmetale Diraca lub Weyla. Obiecującym współczesnym zastosowaniem badanych w pracy chalcogenków są nanokompozyty, które stały się potencjalnymi materiałami do zastosowań jako przetworniki termoelektryczne.

4. Ocena merytoryczna

Analiza zjawisk występujących na powierzchni oraz właściwości utlenionych materiałów półprzewodnikowych mają ogromne znaczenie naukowe i technologiczne. Przedstawione wyniki doświadczalne mogą posłużyć jako dane do obliczeń i symulacji teoretycznych. Uzyskana wiedza może być wykorzystana bezpośrednio w inżynierii materiałowej do dokonywania kontrolowanych zmian strukturalnych, a następnie do śledzenia i kontrolowania mechanicznych, optoelektronicznych i innych właściwości fizycznych nowo tworzonych materiałów funkcjonalnych.

Przedstawiona mi do recenzji dysertacja o charakterze eksperymentalnym posiada przemyślaną kompozycję, obejmującą krótką analizę teoretyczną zagadnienia, część doświadczalną, zakończenie, bibliografię, spis literatury oraz dorobek naukowy Autorki. Opiniowana rozprawa zawiera 180 stron, na których zamieszczono 116 rysunków i 18 tablic. Doktorantka przedstawiła obszerny przegląd literatury. Analiza zagadnień poruszanych przez Autorkę pracy poparta jest cytowaniami 182 pozycji bibliograficznych. Praca zawiera bardzo aktualne dane opublikowane do 2019 roku.

W rozdziałach 1. i 2. zawarto przegląd literatury i krótką charakterystykę użytych metod badawczych. **Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że kompleksowa**

charakterystyka metody TOF SIMS zawarta w rozdziale 2.2. może posłużyć jako jedno z pierwszych w języku polskim źródeł wiedzy o tej metodzie.

Doktorantka sformułowała w rozprawie następujące tezy:

- w związkach SnTe i PbTe zachodzą odmienne procesy utleniania - w PbTe tworzy się trójskładnikowy tlenek, a w SnTe podczas utleniania oprócz binarnych tlenków tworzą się klastry niestechiometrycznego tlenku telluru oraz klastry telluru,
- w procesie utleniania Bi, Pb, Sn, Se i Te powstają klastry i specjacje tlenków, charakterystyczne dla danego materiału, a intensywność pików odpowiadających klastrom jest związana z występowaniem tzw. "magicznych liczb" i specyfiką tworzenia wiązań. Dodatkowo, w zakresie metodyki pomiarów metodą TOF-SIMS, Autorka postawiła tezę, iż możliwa jest identyfikacja składu chemicznego telluru i selenu implantowanych bizmutem przy użyciu pierwotnej wiązki bizmutu.

W celu udowodnienia postawionych tez Doktorantka zaplanowała staranny program badawczy. Oryginalne wyniki badawcze Autorki, uzyskane za pomocą nowoczesnych technik eksperymentalnych oraz ich analiza w oparciu o dane literaturowe, zostały przedstawione w rozdziałach 3., 4. i 5.

Rozdział trzeci został poświęcony badaniom Bi, Pb i Sn oraz analizie specjacyjnej. W przypadku Bi i Pb dane literaturowe uzupełniono o wyniki badań klastrow w zakresie wysokich mas. Dla Sn Doktorantka otrzymała oryginalne wyniki.

W rozdziale 4. została przedstawiona analiza natywnie utlenionej powierzchni materiałów chalcogenkowych - Te i Se. Stopień utlenienia tych materiałów określono za pomocą modelu Ploga. Rezultaty badań porównano z analogicznie uzyskanymi wynikami dla tlenków TeO_2 i SeO_2 . Doktorantka zilustrowała złożoną strukturę klastrow Te i Bi-Te oraz Se i Bi-Se powstałych na oczyszczonej powierzchni materiału.

Rozdział 5. obejmuje analizę składu powierzchni SnTe w odniesieniu do utlenionej powierzchni PbTe i Te.

5. Główny cel i osiągnięcia Autorki

Doktorantka poświęciła znaczną część rozprawy na przeprowadzenie analizy specjacyjnej. Zgodnie z celem pracy, do wyznaczenia stopnia utleniania badanych materiałów, został zastosowany model Ploga. W wyniku przeprowadzonych analogicznych eksperymentów dla selenu i telluru po raz pierwszy została potwierdzona możliwość zastosowania tej metody do tlenków niemetalu (chalcogenków). W przypadku analizy niektórych materiałów Autorka zastosowała także inne metody analizy specjacyjnej omawiane w najnowszych pozycjach literaturowych. Holistyczne spojrzenie pozwoliło Doktorantce wnioskować o ograniczeniach modelu Ploga w zakresie badań pierwiastków tworzących półprzewodniki.

Analiza wyników z części eksperymentalnej w oparciu o dane literaturowe pozwoliła Doktorantce na sformułowanie szeregu interesujących wniosków, które zostały zawarte w podsumowaniu rozprawy doktorskiej. Do najważniejszych, zawartych w rozdziałach 3. i 4., należy zaliczyć:

- konkluzje o charakterze tworzenia klastrow oznaczonych w zakresie wysokich mas związane z charakterystycznymi dla metali procesami tworzenia kompleksów.
- Doktorantka dokonała również ważnej (z technicznego punktu widzenia metody SIMS)

analizy odnośnie tworzenia klastrow atomów stosowanej w analizie wiązki z badanym materiałem, którą zawarła w rozdziale 3.;

- opisanie (w obszernym rozdziale 4.) przez Doktorantkę ciekawego rezultatu, a mianowicie zastosowania pomiaru jonów ujemnych wysokich mas dla klastrow BiTe_x^- ($x \geq 3$), co umożliwiło zwiększenie limitu detekcji (uzyskano intensywność wyższą o rząd wielkości). Pozwoliło to na obserwację niemonotonicznej zależności intensywności klastrow BiTe_x w zależności od liczby x atomów telluru w klastrze. Rezultat ten ma nie tylko wymiar naukowy, ale z pewnością posłuży również jako oryginalny sposób interpretacji wyników SIMS;
- szczegółową analizę efektów tworzenia klastrow w selenie i tellurze, co pozwoliło na wykrycie zależności wynikających z termodynamiki tworzenia klastrow, które mogą stanowić materiał do dalszych badań w zakresie zarówno fizyki teoretycznej, jak i eksperymentalnej.

Najważniejsze rezultaty prowadzące do osiągnięcia głównego celu rozprawy Autorka zawarła w rozdziale 5. Analiza widm masowych SIMS, popartych badaniami metodami spektroskopii Ramana i spektroskopii fotoelektronów z rozdzielczością kątową (AR XPS), umożliwiła przeprowadzenie molekularnej specjacji tlenków binarnego półprzewodnika SnTe , powstałych podczas naturalnego utleniania (w temperaturze pokojowej). Badania te pozwoliły Autorce wnioskować o charakterze tlenków, co jest niezwykle istotne w przypadku określenia dynamiki procesu utleniania powierzchniowego i jego wpływu na elektronowe stany powierzchniowe. Uzyskana wiedza jest kluczowa dla zrozumienia zjawisk zachodzących na powierzchni izolatorów topologicznych wytworzonych na bazie kryształów SnTe .

Niewątpliwie prace te wnoszą nową wiedzę w dziedzinie badań półprzewodników optoelektronicznych.

Podsumowanie

Podsumowując, badania, wraz z prawidłowo przeprowadzoną analizą wyników przedstawione w niniejszej rozprawie, potwierdziły słuszność tez postawionych przez Doktorantkę. Autorka dokonała kompleksowej analizy powierzchni utlenionych materiałów tworzących półprzewodniki i adaptacji modelu Ploga do badań selenu i telluru. W obszarze spektroskopii masowej TOF SIMS zaproponowała niestosowaną dotychczas metodę analizy klastrow, pozwalającą na poprawę jej wykrywalności.

Recenzowana rozprawa zawiera szereg wartościowych wyników badań, co z pewnością stanowić będzie kompendium wiedzy dla badaczy zgłębiających zagadnienie analizy powierzchni półprzewodników i metali oraz znajdzie uznanie również jako materiał pomocniczy, zarówno dla teoretyków, jak i technologów.

Rozprawa jest spójna. Autorka bardzo płynnie wprowadza Czytelnika w kolejne rozdziały. Obszerna ilość danych eksperymentalnych została uporządkowana, a charakter wyników prezentowanych dla badanych materiałów półprzewodnikowych, analizowaniem własności których naukowo zajmuje się Autorka, wzajemnie się przenika i uzupełnia, co jest niewątpliwie zaletą dysertacji.

Wartość merytoryczną rozprawy oraz jej walory poznawcze oceniam zdecydowanie pozytywnie.

Nieco krytycznych uwag dotyczących edytorskich uchybień pracy, które w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę wartości merytorycznej i wagi wyników eksperymentalnych zawartych w recenzowanej pracy, zamieszczam poniżej.

Uchybienia edytorskie

Dla wygody identyfikacji uwag pozwoliłem sobie przytoczyć zdania lub ich fragmenty, w których znalazłem nieścisłości. Zwykle są to drobne przeoczenia.

1. Sformułowanie "ilość atomów" użyte w pracy powinno zastąpić "liczba atomów"
2. W pracy nie podano wymiarów geometrycznych badanych próbek.
3. Str. 5 – niepotrzebny ENTER, powinien być przecinek lub słowo "oraz".
4. Str. 11 – słowo "własności" powtarzają się zbyt często.
5. Str. 60 – niepotrzebna spacja przy cytowaniu rysunku. Jest (3.1), a powinno być (3.1.).
6. Str. 62 – paragraf 3.1.2. powinien się rozpoczynać od akapitu.
7. Str. 170 – niepotrzebny odstęp między wierszami.
8. Str. 177 – w spisie publikacji naukowych powinien być przecinek.
9. Str. 115 – na rysunku 4.20. brakuje oznaczeń jonów w indeksie górnym, a liczba atomów powinna być umieszczona w indeksie dolnym, tak jak jest w opisie rysunku.
10. Str. 151 – styl. powtórzone słowo "wyznaczona" w dwóch kolejnych zdaniach.
11. Str. 151 – rysunek 5.14. – zbyt małe czcionki w legendzie utrudniają analizę.
12. Brak spisu skrótów używanych w pracy oraz brak spisu rysunków i tabel zamieszczonych w rozprawie.

Ponadto występują również liczne błędy interpunkcyjne i językowe. Do najczęściej pojawiających się należy zaliczyć:

- „... w porównaniu **do** ...” zamiast „... w porównaniu **z** ...”,
- „... **80-tych** ...” zamiast 80 lub pisemnie – osiemdziesiątych,
- w zdaniach: „... Analiza specjacyjna zajmuje **szczególne miejsce, w szczególności** w obszarze badań materiałowych. ...”, „... Są one zawarte w literaturze, **jak i** bibliotekach widm i bazach danych NIST [57]. ...”,
- „... **Tą** uniwersalność ...” zamiast „... **Tę** uniwersalność”,
- „... jony mające identyczną liczbę masową, **co** jon analizowany ...”,
- stosowanie „... **zarówno** ..., **jak i**”, np. w „... przeprowadzono zarówno dla widm masowych dla jonów dodatnich i ujemnych ...”,
- „... Sygnały kłastrów BiTe₄⁻ jednak charakteryzują się o jeden rząd wielkości wyższą intensywnością w odniesieniu do kłastrów CsBi⁺. ...” zamiast „... Sygnały kłastrów BiTe₄⁻ charakteryzują się jednak intensywnością wyższą o jeden rząd wielkości w odniesieniu do kłastrów CsBi⁺. ...”,
- „... Analiza metodą Ploga proszku SeO₂ ...” zamiast „... Analiza proszku SeO₂ metodą Ploga ...”,
- jest „... w widmie ...”, a nie „... na widmie ...”.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana dysertacja Pani mgr inż. Małgorzaty Trzyny-Sowy stanowi samodzielne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Praca zawiera aktualne i interesujące rozwiązania o charakterze eksperymentalnym, opis prawidłowo przeprowadzonego procesu badawczego z właściwie wyciągniętymi wnioskami i estetyczną prezentacją wyników. Autorka wykazała się umiejętnością pracy z wykorzystaniem danych literaturowych w zakresie analizowanych materiałów, doboru metod badawczych oraz umiejętnością przeprowadzenia pomiarów i interpretacji ich wyników.

Opanowanie wymagającej techniki badawczej, jaką jest spektrometria mas, jest imponujące i zasługuje na szczególne podkreślenie. Docenić należy to, że badania prezentowane przez Autorkę powstały w ramach współpracy z cenionymi na świecie instytucjami badawczymi.

Doktorantka udowodniła, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie oraz, że jest doświadczonym fizykiem eksperymentatorem, zdolnym do samodzielnego rozwiązywania postawionych sobie zadań, biegle posługując się przy tym dostępnymi zaawansowanymi metodami pomiarowymi. W mojej ocenie praca nad zagadnieniami w obrębie tematyki prezentowanej przez Doktorantkę powinna być kontynuowana w Jej dalszej pracy naukowej.

Na uwagę zasługuje również fakt, iż w okresie zaledwie 6 lat Pani Małgorzata Trzyna-Sowa czynnie uczestniczyła w licznych konferencjach naukowych, a także jest współautorką 17 prac opublikowanych w większości w renomowanych czasopismach naukowych.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzowania rozprawa wnosi cenny wkład do wiedzy o procesach zachodzących na powierzchni półprzewodników i spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Stwierdzam, że rozprawa Pani mgr inż. Małgorzaty Trzyny-Sowy spełnia kryteria sformułowane w ustawie z 14 marca 2003 roku i rekomenduję Radzie Naukowej Kolegium Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Rzeszowskiego dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Trzyny-Sowy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zbigniew Świątek