

Prof. dr hab. Maria Kamińska
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
tel. (022) 55 32 767

Warszawa 19 lutego, 2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Żelazko
pt. „Zastosowanie przekształcenia Laplace’a do wyznaczania parametrów
radiacyjnych centrów defektowych w monokryształach krzemu metodą
niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej”**

Niniejsza recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jarosława Żelazko pt. „Zastosowanie przekształcenia Laplace’a do wyznaczania parametrów radiacyjnych centrów defektowych w monokryształach krzemu metodą niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej” dokonana została biorąc pod uwagę Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz. 595), jak również Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2004 Nr 15 poz. 128). Zgodnie z tą Ustawą według art. 13.1. „Rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką promotora ..., powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.”, a w § 5. 1. Rozporządzenia czytamy: „Recenzja rozprawy doktorskiej zawiera szczegółowo uzasadnioną ocenę czy rozprawa ta spełnia warunki określone w art. 13 ustawy.” W przedstawionej recenzji ustosunkuję się do tego wymogu.

Rozprawa doktorska mgr inż. Jarosława Żelazko ma formę maszynopisu książki, co jest jedną z form rozpraw dopuszczanych przez Ustawę i jest opatrzona wymaganym ustawowo streszczeniem w języku angielskim.

Podjęte przez mgr inż. Jarosława Żelazko badania przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowią wkład do badań defektów w napromieniowanym krzemie, prowadzonych w ostatnich 60 latach w szeregu laboratoriach na świecie. Tematyka defektów radiacyjnych w krzemie, choć obecnie rozwijana ze znacznie mniejszą intensywnością niż w końcu XX wieku jest wciąż żywa, w szczególności ze względu na zastosowanie krzemu na

dużą skalę w urządzeniach elektronicznych, które czy to w prowadzonych na Ziemi eksperymentach z wysokoenergetycznymi cząstkami, czy też wykorzystywane w przestrzeni kosmicznej, poddane są napromieniowaniu. Szczególnie istotne dla właściwości elektrycznych półprzewodników są defekty posiadające swoje poziomy energetyczne w obszarze przerwy wzbronionej, gdyż odpowiadają one za procesy generacji, rekombinacji i pułapkowania nośników, co zasadniczo wpływa na parametry urządzeń konstruowanych na bazie takich półprzewodników. Defekty tworzone przez napromieniowanie urządzeń krzemowych wprowadzają nieodwracalne zmiany w parametrach ich działania i wiążą się m.in. ze wzrostem prądu upływu, zmianą szerokości warstwy zubożonej, czy skróceniem czasu życia nośników prądu. Poznanie tych defektów jest więc z jednej strony związane z badaniami podstawowymi w kierunku poznania ich natury i właściwości, a z drugiej strony wiedza ta jest bardzo potrzebna w obszarze zastosowań krzemu.

Tradycyjną, bardzo popularną metodą do badania defektów w półprzewodnikach jest spektroskopia DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), pozwalająca na stwierdzenie obecności defektów mających poziomy energetyczne w obrębie przerwy wzbronionej, wyznaczenie ich koncentracji i podstawowych parametrów elektrycznych. Ograniczona jest ona jednak do materiałów przewodzących. Znacznie większym wyzwaniem są badania materiałów wysokooporowych, a takie tworzą się przy silnym napromieniowaniu. W takim przypadku metodą mającą analogiczne możliwości stwierdzenia obecności centrów defektowych, wyznaczenia ich koncentracji, położenia poziomów energetycznych w przerwie wzbronionej oraz przekroju czynnego na wychwyty nośników jest niestacjonarna spektroskopia fotoprądowa PITS (Photoinduced Transient Spectroscopy). Techniki DLTS i PITS w swojej klasycznej formie dają widma, w których wielokrotnie trudno jest rozdzielić wkład od poziomów defektów o podobnych parametrach. W poprawie rozdzielczości metody DLTS wiele zdziałał Prof. Leszek Dobaczewski z Instytutu Fizyki PAN, rozwijając metodę przekształcenia Lapalce'a do analizy relaksacyjnych przebiegów pojemnościowych. Analogiczny rozwój metody PITS, z zastosowaniem przekształcenia Laplace'a do określenia elektronowych właściwości defektów w wysokooporowych materiałach zawdzięczamy pracownikom Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych: Michałowi Pawłowskiemu, Romanowi Kozłowskiemu i Pawłowi Kamińskiemu, promotorowi Autora recenzowanej pracy doktorskiej. Zainicjowali oni w efektywny sposób wykorzystanie transformaty Laplace'a do wysokorozdzielczych badań defektów w wysokooporowych materiałach, takich jak InP, SiC czy napromieniowany krzem. Są autorami numerycznej procedury służącej dwuwymiarowej

analizie relaksacyjnych przebiegów fotoprądu w funkcji czasu i temperatury. Metoda ta nazwana HRPITS (High Resolution Photoinduced Transient Spectroscopy) została udoskonalona przez Autora recenzowanej rozprawy pod względem numerycznym i zastosowana do określenia elektronowych właściwości radiacyjnych centrów defektowych w monokryształach krzemu napromieniowanych protonami o energii 23 MeV i czterech dawkach w zakresie od $1E14$ n_{eq}/cm^2 do $5E15$ n_{eq}/cm^2 . Dzięki dużej rozdzielczości metody, w wyniku analizy relaksacyjnych przebiegów fotoprądu zmierzonych w zakresie temperatur 30-320K, udało się wyodrębnić 26 poziomów defektowych w przerwie energetycznej krzemu. Autor pracy starał się również zidentyfikować zaobserwowane stany defektowe. Jak wspominałam, wyniki pracy są istotne ze względu na pojawianie się defektów radiacyjnych w urządzeniach na bazie krzemu, narażonych na wysokoenergetyczne napromieniowanie podczas ich pracy w specyficznych warunkach.

W rozprawie doktorskiej pana mgr inż. Jarosława Żelazko znajdujemy kolejno:

1. Streszczenie pracy w języku polskim i angielskim.
2. Rozdział 1. Wprowadzenie, w którym Autor przedstawia krótki opis nawiązujący do historii rozwoju niestacjonarnych metod spektroskopowych, stosowanych w badaniach defektów w półprzewodnikach oraz w ogólnym zarysie prezentuje zawartość swojej pracy doktorskiej.
3. Rozdział 2. Opis aktualnego stanu wiedzy na temat radiacyjnych defektów w monokryształach krzemu - przedstawienie spodziewanej w prowadzonych na świecie symulacjach struktury defektowej w zależności od energii i dawki promieniowania w postaci defektów sieciowych, ich kompleksów oraz kompleksów z podstawowymi domieszkami krzemu.
4. Rozdział 3. Przedstawienie najważniejszych wyników dotychczasowych badań defektów radiacyjnych i domieszek w krzemie metodami DLTS, fotoluminescencji, absorpcji w podczerwieni (FTIR – Fourier-Transform Infrared), elektronowego rezonansu spinowego (ESR – Electron Spin Resonance) i PITS; jak również opis samych metod eksperymentalnych. Autor prezentuje szerzej układ pomiarowy opracowany i zbudowany w macierzystym Instytucie Technologii Materiałów Elektronowych (ITME), na którym wykonywał pomiary napromieniowanych kryształów krzemu metodą PITS. Podkreśla, że przy większych dawkach napromieniowania próbek, kiedy stają się one wysokooporne, charakteryzacja metodą DLTS musi być zastąpiona przez spektroskopię PITS. Układ do pomiarów metodą PITS w ITME w swoim obecnym kształcie powstał przy znaczącym

współudziale Autora rozprawy, w szczególności jeśli chodzi o sterowanie pomiaru relaksacji fotoprądu i akwizycję danych pomiarowych w środowisku LabVIEW. Ponadto Autor rozprawy, wykorzystując środowisko MATLAB, stworzył oprogramowanie, pozwalające na wizualizację dwuwymiarowych widm korelacyjnych i wyznaczanie parametrów stanów defektowych. W rozdziale 3, po omówieniu układu PITS, przedstawione zostały również widma zaników fotoprądu w Si napromieniowanym dawką neutronów 10^{16} cm^{-2} i o energii 1 MeV oraz zaproponowane identyfikacje obserwowanych poziomów defektowych na podstawie pracy, której współautorem był mgr inż. Jarosław Żelazko.

5. Rozdział 4. Przedstawienie zastosowania przekształcenia Laplace'a do analizy przebiegów relaksacyjnych wywołanych termiczną emisją nośników ładunku z centrów defektowych. Autor odnosi się tu zarówno do relaksacji pojemnościowych (metoda DLTS), jak i relaksacji fotoprądu (metoda PITS).
6. Rozdział 5. Przedstawienie tez pracy doktorskiej, mając na względzie aktualny stan wiedzy na temat defektów powstających w napromieniowanym krzemie oraz zrozumienie działania układu PITS, włączając w to stosowane oprogramowanie.
7. Rozdział 6. Rozdział ten rozpoczyna właściwą pracę doktorską i zawiera dogłębną analizę symulacyjną, testującą wpływ parametrów sterujących procesem obliczeniowym w stosowanym oprogramowaniu CONTIN na wyniki analizy widmowej relaksacyjnych przebiegów fotoprądu. Autor znajduje zakresy parametrów, takich jak temperatura, czy szybkość emisji nośników, dla których możliwe jest ograniczenie szumów w przebiegach fotoprądu, czy też uzyskanie fizycznych zachowań związanych z prążkami Laplace'a. W efekcie określa wartości parametrów dla oprogramowania CONTIN, pozwalające na uzyskanie maksymalnej rozdzielczości prążków widmowych Laplace'a i minimalizację błędów wyznaczania parametrów opisujących badane centra defektowe. W tym rozdziale mgr inż. Jarosław Żelazko jednoznacznie udowadnia, że panuje nad stosowanym oprogramowaniem i pokazuje, w jakim zakresie wartości wprowadzanych parametrów jego analiza numeryczna ma sens, m.in. w jakim zakresie prędkości termicznej emisji nośników ładunku można wiązać intensywność prążków Laplace'a z amplitudami składowych wykładniczych, zawartych w relaksacyjnym przebiegu fotoprądu.
8. Rozdział 7. Jest on kontynuacją prac Autora przedstawionych w rozdziale 6. Mgr inż. Jarosław Żelazko określa empiryczną zależność intensywności prążka Laplace'a i amplitudy przebiegu wykładniczego związanego z emisją termiczną nośników ładunku z

danego centrum defektowego. Zależność ta stanie się podstawą do wyznaczania koncentracji centrów defektowych z badanych próbkach. Autor wykorzystał to w napisanym przez siebie programie ZanVis w środowisku obliczeniowym MATLAB i służącym do wyznaczania parametrów centrów defektowych z pomiarów metodą PITS.

9. Rozdział 8 zawiera właściwą część eksperymentalną i obliczeniową pracy doktorskiej i dotyczy określenia wpływu dawki protonów o energii 23 MeV na poradiacyjną strukturę defektową w monokryształach wysokiej czystości krzemu. Badania prowadzone były metodą HRPITS przy wykorzystaniu oprogramowania stworzonego w dużej mierze przez Autora rozprawy. Mgr inż. Jarosław Żelazko badał próbki napromieniowane czterema dawkami w zakresie od $1E14$ n_{eq}/cm^2 do $5E15$ n_{eq}/cm^2 . We wszystkich próbkach stwierdził istnienie tych samych 26 poziomów defektowych w obszarze przerwy energetycznej, o energiach w zakresie 34 meV do 559 meV. Autor pracy starał się również zidentyfikować zaobserwowane stany defektowe, porównując szereg z nich pod względem parametrów z danymi literaturowymi. Stwierdził obecność luk podwójnych i wielokrotnych oraz kompleksów luk z międzywęzłowymi atomami tlenu, jak również innych defektów zawierających tlen i węgiel.
10. Rozdział 9, w którym zawarte jest podsumowanie najważniejszych wyników pracy doktorskiej oraz spis publikacji i wystąpień seminaryjnych i konferencyjnych, dotyczących badań związanych z rozprawą.
11. Bibliografię, zawierającą 145 pozycji.
12. Spis używanych w pracy oznaczeń, co jest bardzo wygodne dla czytelnika.

Podstawową wartością pracy doktorskiej pana mgr inż. Jarosława Żelazko jest niezwykle starannie i z głębokim zrozumieniem prowadzony zaawansowany eksperyment, którego bardzo ważnym elementem jest analiza numeryczna wyników pomiarowych. Analiza ta wymagała wnikliwych symulacji i w efekcie ograniczenia zakresu parametrów, gdyż łatwo można doprowadzić do fałszywych wyników. Jestem pełna podziwu po przeczytaniu rozdziałów 6 i 7 pracy doktorskiej dla determinacji Autora rozprawy, aby dane pomiarowe można było wiarygodnie interpretować i uzyskać jednocześnie wysoką rozdzielczość w sensie rozróżniania pułapek o zbliżonych parametrach. Tę część pracy doktorskiej oceniam bardzo wysoko. Wartością dodaną jest tutaj również wkład Autora w budowę układu pomiarowego HRPITS, w szczególności związany z koncepcją sterowania pomiarem relaksacyjnych przebiegów fotoprądu i realizacją tej koncepcji.

Efektom pomiarów i ich analizy jest określenie położenia energetycznych w przerwie wzbronionej krzemu 26 poziomów centrów defektowych. Autor dzięki rozwiniętym przez siebie procedurom był w stanie podać nie tylko położenia energetyczne poziomów defektów, ale również ich koncentrację. Obok znanych już defektów podwójnych luk Autor zapostulował tworzenie się agregatów złożonych z większej liczby luk, takich jak zespoły trzech, czterech i pięciu luk. Ze względu na wysoką energię protonów bombardujących badany krzem można oczekiwać takich złożonych defektów. Ponadto zidentyfikował agregaty międzywęzłowych atomów krzemu oraz stwierdził obecność defektów z udziałem węgla i tlenu. W przypadku obserwowanych defektów wyznaczył szybkości ich wprowadzania. Ważnym elementem stała się możliwość określania koncentracji poziomów defektowych, co zaowocowało m.in. określeniem dominujących centrów dla różnych dawek napromieniowania, czy też szybkości wprowadzania różnego typu defektów ze zwiększaniem dawki.

W interpretacji otrzymanych poziomów defektowych Autor pracy popełnił jednak podstawowy błąd, który powinien być skorygowany przy publikowaniu wyników. Otóż defekty bardzo często posiadają szereg stanów ładunkowych w przerwie energetycznej i różne metody eksperymentalne pozwalają nam na obserwację tych stanów. Nie są to jednak osobne centra, tzn. np. dwuluka obserwowana w pomiarach np. PITS w stanie ładunkowym $(-/0)$ oraz obserwowana w stanie ładunkowym $(2-/)$ jest tą samą dwuluką, która w niższych temperaturach będąc obsadzoną dwoma elektronami oddaje pierwszy z nich, a potem w wyższych temperaturach oddaje drugi z nich. Można się zastanawiać, dlaczego zatem koncentracje obu obserwowanych poziomów nie są identyczne. I tu trzeba przywołać podobne obserwacje znane z literatury, gdzie ten efekt tłumaczony był częściową autojonizacją niektórych stanów ładunkowych centrów i w związku z tym nierównymi wartościami koncentracji centrów defektowych w różnych stanach ładunkowych. Idąc tym tropem zakwestionować należy wartości całkowitych koncentracji defektów wprowadzonych przy różnych dawkach napromieniowania, wyznaczanych przez mgr inż. Jarosława Żelazko. Nie można dodawać koncentracji tego samego defektu w różnych stanach ładunkowych, gdyż jest to to samo centrum, a w zależności od temperatury jego stan metastabilnego naładowania jest różny.

Tym niemniej analiza poziomów defektowych jest właściwa i staranna. Przeprowadzone badania wnoszą istotną wiedzę do badań możliwości pracy detektorów krzemowych w warunkach napromieniowania. Bardzo przydatne jest to dla stosujących te detektory fizyków

wysokich energii pracujących na dużych urządzeniach badawczych np. w CERN w Genewie, czy DESY w Hamburgu. Ponadto defekty związane z napromieniowaniem powstają w urządzeniach w przestrzeni kosmicznej i tu istotne będą nie tylko dla detektorów, ale również elementów zasilania na bazie ogniw fotowoltaicznych.

Praca doktorska mgr. inż. Jarosława Żelazko napisana jest nienagannym językiem polskim i znalazłam w niej jedynie pojedyncze błędy interpunkcyjne. Szata graficzna rysunków jest bardzo ładna, choć niektóre rysunki mogłyby być trochę większe (również oznaczenia na nich) dla lepszej czytelności. Układ pracy sugeruje, że połowę objętości rozprawy doktorskiej zajmuje wstęp, a dopiero w drugiej połowie jest praca właściwa. Wiele jednak wyników przedstawianych w części wstępnej jest już analizą własną Autora. Należy się tego jednak domyśleć samemu, co nie do końca umiem zaakceptować. Bardzo pochwalam słowniczek oznaczeń, który znalazł się na końcu pracy i ułatwia jej czytanie.

Poniżej wyliczam niektóre z drobnych błędów znalezionych w pracy:

str. 25, linijka 6 – brakuje słowa „energii” przed 835 cm^{-1} ;

str. 26 u góry: opisany efekt nie jest dziwny, gdyż energia formacji defektów zależy istotnie od położenia poziomu Fermiego, a więc od zawartości np. domieszki donorowej;

str. 44 linijka 5 – nie zawsze elektrony zlokalizowane na centrach defektowych są niesparowane, ale rzeczywiście ESR „widzi” tylko centra z niesparowanymi elektronami;

str.45 linijka 15 – zdanie o dużej różnicy obsadzeń jest nieprawdziwe, proszę to przeliczyć zgodnie z podanym tam wzorem i się przekonać!

str. 56, 57 – oznaczenia defektów w tabeli i tekście są inne niż na rys. 14, na który Autor powołuje się w tekście;

str. 63, linijka 1 – odwrotne oznaczenia niż na rys. 19;

str. 72 – literówka w przedostatnim wierszu Tabeli 3 w kolumnie drugiej;

str. 81, linijka 1 – błąd w numerze rysunku;

str. 84-84 brakuje dyskusji Autora, dlaczego taki, a nie inny zakres parametrów jest właściwy;

str. 90, ostatnia linijka – brakuje słowa „emisją”;

str. 104 , linijka 5 pod Tabelą 9 –brakuje słowa „się”;

str. 106, linijka 12, literówka w słowie „wartości”;

str.114 – nie rozumiem zdania „Wraz z obniżaniem temperatury w zakresie od $\sim 300\text{K}$ do $\sim 150\text{K}$ poziom Fermiego przesuwają się w kierunku minimum pasma przewodnictwa i zwiększa się stopień obsadzenia elektronami radiacyjnych centrów defektowych. ”;

Str. 141 i dalej – wnioski o szybkości wprowadzania defektów wyciągane są na podstawie dwóch punktów pomiarowych (trochę mało i należałoby o tym napisać).

W sumie praca, pomimo uchybień, przedstawia znaczącą wartość i **stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**, jakim jest identyfikacja defektów w krzemie napromieniowanym protonami o wysokich energiach, dzięki zastosowaniu niestandardowej metody eksperymentalnej, znacząco rozbudowanej przez Autora rozprawy.

Dorobek publikacyjny mgr. inż. Jarosława Żelazko obejmuje według bazy Web of Science 7 pozycji. Niestety żadna z tych pozycji nie jest związana z głównymi wynikami pracy doktorskiej – określeniem poziomów defektowych w krzemie napromieniowanym wysokoenergetycznymi protonami i z mgr inż. Jarosławem Żelazko jako pierwszym autorem. To duża szkoda. Ogólna liczba cytowań wynosi 31 (29 bez autocytowań), a indeks Hirsha 2. Najbardziej cytowaną pracą jest praca z 2011, opublikowana w Nuclear Inst. & Methods in Phys. Res. Sec.A, która jest drukiem materiałów międzynarodowej konferencji International Conference on Radiation Effects on Semiconductor Materials, Detectors and Devices (RESMDD), Florence, ITALY OCT 12-15, 2010 i dotyczy detektorów krzemowych dla eksperymentu sLHC w CERN. Praca ta cytowana była 19 razy i ma kilka setek autorów. Autor rozprawy opisuje ją jako pracę 9 polskich autorów i reszty. Drugą pod względem cytowań (8) jest praca z 2007 roku, dotycząca defektów w GaN i SiC i Autor rozprawy jest jej czwartym autorem. Inne prace dotyczą defektów w półzolacyjnym SiC, pułapek żelaza w krzemie, czy defektów w krzemie napromieniowanym neutronami. Jedyna publikacja w czasopiśmie z bazy Web of Science z mgr. inż. Jarosławem Żelazko jako pierwszym autorem jest pracą z Przeglądu Elektrotechnicznego z 2008 roku i dotyczy metody oprogramowania dla wysokorozdzielczej spektroskopii przebiegów relaksacyjnych. To dobrze, że chociaż udało się opublikować pracę związaną z metodami pomiarowymi, choć tzw. Impact factor czasopisma równy 0.244 jest bardzo niski. Zastanawiającym jest publikowanie przez Autora ciekawych wyników osiągniętych dzięki wyrafinowanej metodzie eksperymentalnej w relatywnie słabych czasopismach. W liście Autora wymienione są jeszcze publikacje w nieindeksowanych Materiałach Elektronicznych. Naprawdę serdecznie życzę większej odwagi wyjścia z wynikami na świat. Wystawienie się na dobrych recenzentów jest też bardzo pomocne i rozwojowe, nawet jeśli pierwsze uwagi są mocno krytyczne i trzeba coś poprawić, bądź dopracować.

Podsumowując recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska pana mgr. inż. Jarosława Żelazko, przygotowana pod opieką promotora dr hab. inż. Pawła Kamińskiego

stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego badań defektów w napromieniowanym krzemie. Autor wniósł istotny wkład w rozwój metody pomiarowej dla detekcji centrów defektowych w mocno zdefektowanych materiałach, jak również przeprowadził pomiary i identyfikację defektów wytworzonych wskutek napromieniowania krzemu wysokoenergetycznymi protonami. Praca spełnia zatem warunki stawiane pracom doktorskim, podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz.595). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Jarosława Żelazko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maria Kamińska

Maria Kamińska

