

## **Recenzja pracy doktorskiej**

**Romana Minikayeva:**

### **„Zależność własności strukturalnych wybranych azotków pierwiastków grup III i IV od temperatury i ciśnienia**

Poniższa recenzja składa się z następujących części:

- 1) Trafność wyboru tematu
- 2) Poprawność doboru i wykonania eksperymentów
- 3) Poprawność analizy danych eksperymentalnych
- 4) Sposób przedstawienia danych literaturowych
- 5) Najważniejsze wyniki pracy i porównanie wyników literaturowych z wynikami Autora
- 6) Uwagi na temat edycji pracy
- 7) Podsumowanie

#### **1) Trafność wyboru tematu**

Temat pracy jest niezwykle ważny, jako że odległości międzypłaszczyznowe każdego materiału stanowią podstawową informację potrzebną do opisu własności elastycznych, optycznych i elektrycznych, wykorzystywanych w praktyce. Informacje o strukturze krystalicznej w zmiennych warunkach temperatury i ciśnienia są potrzebne szczególnie przy opracowywaniu procesów technologicznych wytwarzania materiałów, prowadzonych na ogół w wysokich temperaturach i ciśnieniach.

Półprzewodniki azotkowe (GaN, InN) są jednymi z najważniejszych materiałów we współczesnej optoelektronice i elektronice, a jednocześnie ich własności są w dalszym ciągu słabo poznane, głównie z powodu trudności technologicznych otrzymywania kryształów tych związków bez dużej ilości defektów strukturalnych.

Wyrazić należy jedynie ubolewanie, iż Doktorant nie zdecydował się na podanie modułu ściśliwości azotku galu, parametru wzbudzającego najwięcej kontrowersji (z informacji prywatnych wiem, że parametr ten został zmierzony, ale wyniki wymagają jeszcze potwierdzenia).

Azotek krzemu (w mniejszym stopniu germanu) jest stosowany na szeroką skalę w wielu działach przemysłu, i także dla tych materiałów w dalszym ciągu brakuje wielu podstawowych danych.

Wybór wyżej wymienionych materiałów jest zatem bardzo trafny. Zarzut, jaki można postawić, to fakt, iż azotki galu/indu oraz azotki krzemu/germanu należą do dwóch zupełnie innych klas materiałów, zarówno od strony krystalograficznej, jak i własności, oraz zastosowań. Dlatego praca nie jest spójna- składa się z dwóch osobnych części, bez podjęcia próby dyskusji podobieństw i różnic między tymi dwoma rodzinami azotków.

#### **2) Poprawność doboru i wykonania eksperymentów**

Wszystkie pomiary wykonane zostały na próbkach polikrystalicznych metodą dyfraktometrii proszkowej. Tego rodzaju próbki mają zaletę w stosunku do monokrystalicznych, że dają wynik reprezentatywny dla całej próbki, a nie małego wycinka oświetlonego przez wiązkę rentgenowską. Jednocześnie, w dyfraktometrii proszkowej pomiary ciśnieniowe i temperaturowe są znacznie łatwiejsze, jako że nie wymagają niezwykle trudnego i czasochłonnego justowania próbek przy każdej zmianie temperatury, czy ciśnienia.

Dokładność pomiarów w dyfraktometrii proszkowej i monokrystalicznej jest niemal identyczna dla materiału o dużej ilości defektów, tak więc dla InN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wybór materiału

polikrystalicznego, jako obiektu badań, wydaje się słuszny, i dzięki temu Doktorant mógł zgromadzić wiele danych na temat tych materiałów.

Natomiast w przypadku azotku galu, których dobre strukturalnie monokryształy są dostępne (także komercyjnie), użycie dyfraktometrii monokrystalicznej mogłoby przynieść większe dokładności pomiarów.

Zarzutem generalnym do wszystkich wykonanych eksperymentów jest brak powiązania wyników badań rentgenowskich z parametrami technologicznymi wytwarzania badanych materiałów, a także z wynikami badań przy użyciu innych technik. Szczególnie brakującą informacją jest skład chemiczny próbek (na poziomie domieszkowym). Z przedstawianych wyników można sądzić o dużej zawartości tlenu w GaN (duże wartości parametrów sieciowych), i pozostałych materiałach (obecność tlenków), co nie zostało w pracy odpowiednio przedyskutowane.

Niezwykle wysoko należy ocenić wykonanie eksperymentów temperaturowych i ciśnieniowych. Są to pomiary bardzo trudne, i zawsze stwarzające niebezpieczeństwo błędu w określeniu rzeczywistej temperatury, czy ciśnienia, próbki.

Podkreślić trzeba też niezwykle dużą ilość wyników pomiarowych, znacznie przekraczającą średnią w pracach doktorskich z fizyki, czy inżynierii materiałowej.

### **3) Poprawność analizy danych eksperymentalnych**

Analiza dyfraktogramów metodą Rietvelda została dokonana w sposób mistrzowski i pokazuje niezwykle sprawny warsztat badawczy stworzony przez Promotora i Doktoranta. Bardzo pracochłonna analiza danych, wraz z oszacowaniem błędów pomiarowych, została dokonana w sposób rzetelny, a osiągnięte dokładności pomiarów są bliskie limitom fizycznym.

### **4) Sposób przedstawienia danych literaturowych**

Duży niedosyt sprawia wstęp pracy. Zaledwie 3 stronicowa informacja o materiałach, które rewolucjonizują współczesną technologię, jest zdecydowanie za mała.

Natomiast dane literaturowe w pozostałych rozdziałach (w sumie około 200 referencji) mogą stanowić wspaniałą bazę bibliograficzną.

### **5) Najważniejsze wyniki pracy i porównanie wyników literaturowych z wynikami Autora**

Większość ze zmierzonych parametrów przez Autora nie została uzyskana po raz pierwszy. Niektóre wyniki pokrywają się ze wcześniej uzyskanymi, a niektóre są inne. Jednakże waga, nawet powtórzonych pomiarów, jest inna dla różnych wyników. Poniżej przedstawiona jest kolejno ocena ważności uzyskanych parametrów:

- i) Parametry sieciowe GaN: wyniki Autora są na tle kilkunastu innych wyników i są z nimi generalnie zgodne (w zakresie błędów pomiarowych). Ze względu na brak informacji o większości badanych próbek (Autora i w literaturze), trudno z tego eksperymentu wyciągnąć jakiś użyteczny wniosek.
- ii) Rozszerzalność termiczna GaN: dotychczasowa ilość pomiarów była bardzo mała. Osiągnięta zgodność wyników Autora z wcześniejszymi (także recenzenta) dla diametralnie różnych próbek GaN daje ważną informację, że podawane współczynniki rozszerzalności można traktować jako parametr materiałowy, a nie charakterystyczny tylko dla danej próbki.
- iii) Parametry sieciowe InN: tutaj rozrzut wyników dla różnych autorów jest znacznie większy od dokładności pomiarowej. Rozrzut ten można zrozumieć ze względu na duże niedoskonałości kryształów InN. Zrozumienie, jak defekty wpływają na parametry sieciowe InN, wymaga radykalnej poprawy technologii jego wytwarzania.

- iv) Rozszerzalność termiczna InN: Występują tutaj olbrzymie różnice pomiędzy wynikami Autora a innymi. Przykładowo, dla temperatury 500 K współczynnik rozszerzalności zmierzony przez Autora wynosi  $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , a literaturowy  $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
- v) Ścisłość InN: podobnie, rozrzut wynosi od  $B_0 = 130 \text{ GPa}$  (Autor) do  $200 \text{ GPa}$  (literatura).
- vi) Parametry sieciowe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: rozrzut danych jest bardzo duży, i przykładowo, wynosi od  $7.7650 \text{ \AA}$  do  $7.7528 \text{ \AA}$  (Autor), czy od  $7.987 \text{ \AA}$  do  $8.0325 \text{ \AA}$  (Autor), co może być zrozumiałe jedynie poprzez niedyskutowaną czystość materiałów (zarzut ten dotyczy wszystkich autorów).
- vii) Rozszerzalności termiczne Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: wyniki Autora i literaturowe są zaskakująco (w świetle różnic wyjściowych parametrów sieciowych) zgodne, co może wskazywać, że ten parametr może być uważany za stałą materiałową.
- viii) Rozszerzalność termiczna Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: wyniki Autora są jedyne, przez co niezwykle cenne.
- ix) Ścisłość Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: rozrzut pomiędzy  $208 \text{ GPa}$  (Autor) a  $165 \text{ GPa}$  (literatura).

## 6) Uwagi na temat edycji pracy

Praca została przygotowana bardzo porządnie i nie można mieć do strony edytorskiej większych zastrzeżeń.

Kilka zauważonych błędów:

str 17: Długość fali wybranej przez monochromator Johanssona ma dużo większy rozrzut, niż podany.

Str 26,27: Definicja modułu ściśliwości  $B_0$  jest błędna (jest to współczynnik ściśliwości).

- i) Autor później prawidłowo podaje jednostki  $B_0$  jako GPa, natomiast ze wzoru IV.2.3. I IV.3.1 wychodzi  $1/\text{GPa}$ .
- ii) Str. 47 rys V.2..2.9: błędne jednostki współczynnika rozszerzalności
- iii) Str. 87 gramatyka w zdaniu: „W niniejszej pracy nie stwierdzono istotnych zmian położeń atomowych temperaturą dla tych czterech związków”.

Podobnych błędów jest kilka, ale raczej obciążają Promotora, jako że dla Doktoranta język polski nie jest językiem ojczystym.

## 7) Podsumowanie

Praca doktorska p. Romana Minikayewa wpisuje się w cykl prac wyznaczania istotnych parametrów materiałowych, nie sięgających głębiej do zjawisk mikroskopowych towarzyszących otrzymywaniu badanych materiałów.

Ze względów formalnych praca spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim. Praca powstała w oparciu o 14 artykułów, gdzie Doktorant jest współautorem, niestety o dość niskim współczynniku (impact factor'ze). Biorąc pod uwagę wszystkie opublikowane prace, Doktorant jest współautorem 28-iu prac, co jest kilkukrotnie większą ilością w stosunku do średniej na doktoranta w dziedzinie fizyki, czy inżynierii materiałowej.

Za największe osiągnięcia pracy uważam wyznaczenie zależności temperaturowych pozycji atomów w badanych materiałach oraz rozszerzalności Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, parametrów wcześniej nie podawanych w literaturze światowej.

Zarzuty w stosunku do pracy są następujące:

- i) większość wyznaczonych w pracy parametrów była już wcześniej podana przez innych autorów,
- ii) różnice w wynikach pomiędzy różnymi autorami nie są przedyskutowane.

Nie są to zarzuty dyskwalifikujące, jako że osiąganie consensusu w sprawie różnych parametrów materiałowych właśnie w ten sposób się odbywa. Początkowe duże rozbieżności się zmniejszają wraz z postępem technologii wytwarzania danego materiału.

**Podkreślić należy za to wspaniałe przygotowanie Doktoranta do prowadzenia trudnych eksperymentów temperaturowych i ciśnieniowych, oraz wykonywania analizy Rietvelda dyfraktogramów proszkowych.**

**PODUMOWUJĄC, UWAŻAM, ŻE PRACA SPEŁNIA WSZELKIE WYMOGI STAWIANE PRACOM DOKTORSKIEM I WNOSZĘ O DOPUSZCZENIE JEJ DO PUBLICZNEJ OBRONY.**

W-wa 15 01 2008



Prof. Dr hab. Michał Leszczyński