

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Zeinab Khosravizadeh pt.
„Advancing Accurate Composition Analysis of Ternary Semiconductors: Matrix Effects in Secondary Ion Mass Spectrometry” wykonanej w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk
pod promotorskim kierownictwem dr hab. Rafała Jakięły, prof. IFPAN**

Podstawa opracowania recenzji

Rada Naukowa Instytutu Fizyki PAN w Warszawie decyzją z dnia 19.12.2024 roku zleciła mi zrecenzowanie rozprawy doktorskiej mgr Zeinab Khosravizadeh „Advancing Accurate Composition Analysis of Ternary Semiconductors: Matrix Effects in Secondary Ion Mass Spectrometry”.

Podstawą formalną przygotowania recenzji jest pismo prof. dr hab. Tomasza Storego, Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie z dnia 20.12.2024 roku.

Niniejsza recenzja jest zgodna z obowiązującymi dokumentami prawnymi: art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce poz. 1668, oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych - Dziennik Ustaw z 2018 roku, poz. 1818. Promotorem rozprawy jest dr hab. Rafał Jakięły, prof. IFPAN.

Podjęta przez mgr Zeinab Khosravizadeh tematyka badawcza dotyczyła badań nad efektami matrycy w analizie SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) trójskładnikowych półprzewodników, istotnego obszaru badań w materiałoznawstwie, szczególnie w kontekście rozwoju nowoczesnych technologii elektronicznych i fotonicznych. Efekt matrycy odnosi się do wpływu otoczenia atomowego na wydajność procesu jonizacji wtórnej oraz na interpretację wyników analizy masowej. Zagadnienia te Doktorantka szczegółowo i dogłębnie przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej napisanej w języku angielskim.

Wprowadzenie do recenzji

Kilka kluczowych aspektów obecnego stanu wiedzy na temat efektów matrycy w badaniach SIMS dla trójskładnikowych półprzewodników to:

- (i) Złożoność materiałów: Trójskładnikowe półprzewodniki, takie jak AlGaAs czy InGaN, wykazują złożone interakcje między składnikami, co wpływa na ich zachowanie podczas analizy SIMS. Wykrywanie i rozdzielczość różnych składników mogą być utrudnione przez zmiany w rozkładzie masowym spowodowane przez matrycę.
- (ii) Kalibracja i wzorce: Aby poprawnie interpretować dane SIMS w kontekście efektów matrycy, konieczne jest stosowanie dokładnych standardów kalibracyjnych. Badacze często muszą opracowywać specyficzne wzorce dla analizowanych materiałów trójskładnikowych, aby uwzględnić różnice w jonizacji wtórnej. Najważniejszym problemem do rozwiązania jest opracowanie wiarygodnych metod kalibracyjnych oraz modeli teoretycznych, które pozwolą na uwzględnienie i kompensację różnic w sygnale SIMS wynikających z efektów matrycy. Wymaga to dogłębnego zrozumienia procesów fizykochemicznych zachodzących podczas bombardowania próbki jonami pierwotnymi, a także mechanizmów wydzielania i jonizacji wtórnych cząsteczek.
- (iii) Techniki kompensacji: Istnieją różne podejścia mające na celu minimalizację efektów matrycy, takie jak stosowanie metod modelowania korekcyjnego, w tym technik kalibracji wewnętrznej i zewnętrznej. Badania nad nowymi technikami detekcji i analizy danych są kluczowe dla poprawy dokładności wyników.
- (iv) Wpływ składu chemicznego i struktury krystalicznej: W badaniach nad trójskładnikowymi półprzewodnikami metodą SIMS kluczowym wyzwaniem związanym z efektem matrycy jest precyzyjne określenie wpływu składu chemicznego matrycy na wydajność jonizacji poszczególnych pierwiastków. Efekt ten prowadzi do zróżnicowanej odpowiedzi detektora na obecność różnych komponentów w próbce, co może skutkować błędami w ilościowej analizie składu chemicznego.
- (v) Zastosowanie metod teoretycznych i symulacyjnych, takich jak np. symulacje dynamiki molekularnej (DM), pomaga w lepszym zrozumieniu mechanizmów efektów matrycy.

Doktorantka podjęła badania nad efektami matrycy w analizie SIMS trójskładnikowych półprzewodników, które są aktualnym i dynamicznie rozwijającym się obszarem, wymagającym ciągłego doskonalenia zarówno metod eksperymentalnych, jak i teoretycznych po to, by uzyskać precyzyjne i wiarygodne wyniki analityczne. Podejście wymienione w (ii)-(v) dojrzałe i analitycznie przedstawiła w swojej dysertacji mgr Zeinab Khosravizadeh.

Opracowanie zaawansowanych technik analizy danych, zdolnych do rozróżniania między efektami związanymi z matrycą a rzeczywistymi zmianami stężenia poszczególnych składników stanowi główną część pracy, a uzyskane rezultaty badań umożliwiły przewidywanie i weryfikację eksperymentalnych wyników SIMS.

Sylwetka Doktorantki

W ciągu cyklu kształcenia na studiach III stopnia w Szkole Doktorskiej Doktorantka Zeinab Khosravizadeh poznała i zastosowała w badaniach prezentowanych w rozprawie doktorskiej specjalistyczną zaawansowaną aparaturę naukowo-badawczą, ugruntowała dojrzałe analityczne spojrzenie na studiowany niezwykle istotny problem badawczy, osiągnęła doskonałe rezultaty publikując prace naukowe w znaczących czasopismach o światowej renomie. Docenić tu należy bogaty i wartościowy materiał badawczy, jakość naukowo-badawczą publikacji współautorskich, aktualność tematyki, wysoką rangę i oddziaływanie czasopism oraz ich imponującą ilość. Bazowe trzy publikacje rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w ciągu dwóch lat 2023-2024 w czasopismach z wysokim sumarycznym IF równym **9,9** i zostały już wcześniej poddane wnikliwej, krytycznej ocenie zewnętrznych ekspertów:

I. *Journal of Physics D* (2024), IOP, IF=**3,1**

II. *Thin Solid Films* (2023), ELSEVIER, IF= **2,0**

III. *Journal of Semiconductors* (2024), IOP, IF=**4,8**, tj.

I. Khosravizadeh, Z., Trzyna-Sowa, M., Lysak, A., Przeździecka, E., Jakiela, R., "Accurate determination of matrix composition in Cd_{1-x}Zn_xO semiconductor material using MS-SIMS and ToF-SIMS methods," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 58 (2024) 025303, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ad80ao>.

II. Khosravizadeh, Z., Dziawa, P., Dad, S., Jakiela, R., "Secondary Ion Mass Spectrometry Characterization of Matrix Composition in Topological Crystalline Insulator Pb_{1-x}Sn_xTe," *Thin Solid Films*, 781 (2023) 139974, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139974>.

III. Khosravizadeh, Z., Dziawa, P., Dad, S., Dabrowski, A., Jakiela, R., "A novel approach for observing band gap crossings using the SIMS technique in Pb_{1-x}Sn_xTe," *Journal of Semiconductors*, 45 (2024) 112102, <https://www.jos.ac.cn/en/article/doi/10.1088/1674-4926/24040023>.

W każdej z tych zespołowych prac Doktorantka jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, co znaczy, że jej wkład w powstanie prac i przygotowanie ich do publikacji jest wiodący. Współautorzy prac określili w stosownych oświadczeniach własny wkład, wkład Autorki również został określony i ujawniony we wskazanych jako kluczowe artykułach naukowych oraz stosownych oświadczeniach współautora prac naukowych.

W Web of Science łącznie z bazowymi publikacjami rozprawy ukazało się w 2024 – 5 artykułów, w 2023 – 5 artykułów, w 2022- jeden artykuł oraz jedna publikacja pokonferencyjna, tj. znajduje się tu 11 indeksowanych w WoS publikacji Doktorantki, z informacją o 28 cytowaniach i indeksie Hirscha równym 4.

Ocena rozprawy

Praca doktorska mgr Zeinab Khosravizadeh poświęcona została efektom matrycy, które ujawniają się podczas pomiarów SIMS, gdzie poza wyzwaniem związanym ze składem krytyczną rolę odgrywa zachowanie właściwości elektronicznych. Rozwiązanie tych pytań niezbędne do zrozumienia mechanizmów stojących za efektami matrycy w analizie SIMS półprzewodników trójskładnikowych stało się głównym celem opiniowanej dysertacji doktorskiej. Znaczenie technologiczne i złożone wyzwania kompozycyjne skłoniły Autorkę do wyboru CdZnO i PbSnTe jako układów modelowych. Doktorantka skoncentrowała swoje badania na zrozumieniu i łagodzeniu efektów matrycy w analizie SIMS półprzewodników trójskładnikowych, poprawie dokładności kwantyfikacji i badaniu wpływu właściwości elektronicznych na zachowanie jonizacji. Tytuł pracy „Postęp w dokładnej analizie składu trójskładnikowych półprzewodników: Efekty matrycy w Spektrometrii mas jonów wtórnych” w pełni odpowiada zawartym w niej treściom.

Organizacja rozprawy

Plan pracy jest uporządkowany, logiczny. Prace podzielono na 5 rozdziałów. W przygotowaniu rozprawy Doktorantka wykorzystwała 136 pozycji literatury (z czego tylko w dwóch [46] i [56] znalazły się niekompletne dane a w [36] i [74] drobne przekłamania. Dobór pozycji literatury świadczy o dobrej znajomości tematyki rozprawy doktorskiej. Doktorantka zawarła pracę na 114 stronach, zestawiając streszczenie również w języku polskim, podziękowania i dedykację, listę bazowych artykułów pracy oraz listę pozostałych publikacji powstałych podczas realizacji pracy doktorskiej, publikację pokonferencyjną, Następnie umieszczony został spis treści, lista 12 rysunków i dwóch tabel oraz lista używanych skrótów.

Następnie umieszczono kolejnych pięć rozdziałów pracy. Rozprawę zamyka przejrzysty graficzny abstrakt. Strona edycyjna i szata graficzna pracy są celujące.

Rozdział 1 stanowi zwarte, przejrzyste i zrozumiale napisane wprowadzenie do podjętych badań oraz ich motywację. Doktorantka prezentuje w nim techniki charakteryzowania powierzchni materiałów z ciekawie napisanym chronologicznym przedstawieniem sukcesów w analizie SIMS. Pojawiają się opisy efektów matrycy w trójskładnikowych materiałach półprzewodnikowych takich jak tlenek kadmu i cynku ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$) i tellurek ołowiu i cyny ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) stanowiące materiały półprzewodnikowe, którym dedykowano badania zaprezentowane w pracy. Doktorantka podaje szczegóły dotyczące precyzji wzrostu struktur, dawki jonów, temperatury podłoża w kolejnych etapach wzrostu próbek w technologii MBE. W celu zrealizowania pracy doktorskiej wyhodowano w technologii MBE i w pełni scharakteryzowano łącznie 22 wzorcowe próbki trójskładnikowych półprzewodników, co również wymagało planowania i kierowania zespołem współautorów prac.

W rozdziale 1.5 Autorka postawiła **kluczowe w rozprawie pytania**:

Pytanie 1: W jaki sposób efekty matrycy wpływają na dokładność pomiarów SIMS?

Pytanie 2: Jak możemy przezwyciężyć efekty matrycy w celu precyzyjnej kwantyfikacji w SIMS?

Pytanie 3: Jaką rolę w efektach matrycy odgrywają właściwości elektronowe półprzewodników trójskładnikowych?

Odpowiedzi na te pytania, przytaczam za Doktorantką, są następujące:

Efekty matrycy znacząco wpływają na pomiary SIMS poprzez zmianę prawdopodobieństwa jonizacji atomów podczas rozpylania. W trójskładnikowych półprzewodnikach jak CdZnO i PbSnTe , różnice w wydajności jonów wtórnych wynikają z różnic właściwości elektronowych, proporcji pierwiastków i wiązań chemicznych. Efekty te są szczególnie wyraźne w złożonych strukturach, takich jak heterostrukтуры i supersieci, tworząc wyzwania dla interpretacji surowych danych SIMS. Bez odpowiedniej kalibracji efekty matrycy wprowadzają niepewność do pomiarów składu.

Aby przezwyciężyć efekty matrycy, w ramach tych badań opracowano i zweryfikowano nowe krzywe kalibracyjne dostosowane do CdZnO i PbSnTe , które określiły dokładną metodę ilościowego określania zawartości pierwiastków przy użyciu współczynników sygnału SIMS pierwiastków matrycy. Krzywe kalibracyjne niezawodnie określały nieznane składniki w trójskładnikowych strukturach półprzewodnikowych.

Analiza porównawcza wykazała, że podczas gdy metoda RSF jest skuteczna dla pierwiastków o niskim stężeniu (domieszek), metoda krzywej kalibracyjnej jest bardziej dokładna dla pierwiastków o wysokim stężeniu (elementów matrycy).

Badania wykazały krytyczny związek między właściwościami elektronowymi - takimi jak funkcja pracy i powinowactwo elektronowe - a manifestacją efektów matrycowych w SIMS. Dla PbSnTe , zmiany wydajności jonów wtórnych korelowały z przesunięciami w rozkładzie energii emitowanych jonów. Zmiany te zostały powiązane z właściwościami elektronowymi i zachowaniem przerwy energetycznej.

W pobliżu krytycznego punktu przecięcia znaczące zmiany współczynników sygnału SIMS pasma odpowiadały maksimum pasma walencyjnego (VBM) i minimum pasma przewodnictwa (CBM).

W badaniu przewidziano zachowanie przerwy energetycznej poprzez analizę prawdopodobieństw jonizacji i przesunięć w rozkładzie energii jonów wtórnych, jest to nowatorskie zastosowanie metody SIMS do półprzewodników trójskładnikowych.

Doktorantka przeprowadziła analizę specyficznych ograniczeń krzywej kalibracyjnej oraz ograniczeń pomiaru właściwości elektronicznych struktury PbSnTe .

W rozdziale 2 zawarty został przegląd literatury na temat SIMS, szczegóły zrozumienia zjawisk jonizacji, efekty matrycy w metodzie SIMS i zagadnienia teoretyczne zaprezentowane w publikacjach **I-III**.

Doktorantka w uporządkowanym i dogłębnym przeglądzie literatury zaprezentowała *Modele empiryczne* oparte na danych eksperymentalnych, które pozwalają przewidywać efekty matrycy poprzez korelacje między składem próbki a odpowiedzią sygnału; *Modele termodynamiki przemiany materii*, które koncentrują się na zrozumieniu, jak różne składniki matrycy wpływają na desorpcję i jonizację cząsteczek.; *Teorię jonizacji sputteringowej*, z analizą jak różnorodne właściwości chemiczne i fizyczne materiałów wpływają na proces jonizacji wtórnej; *Dynamikę molekularną (MD)*, która pozwala na symulację zjawisk na poziomie atomowym, umożliwiając obserwację procesu uderzenia jonów pierwotnych i wydzielania jonów wtórnych.

Pozostają tu jeszcze, nieomawiane w rozprawie: *Metoda Monte Carlo*, używana do modelowania statystycznego procesów sputteringu i przewidywania rozprzestrzeniania się jonów wtórnych; *Symulacje TRIM/SRIM* (Transport of Ions in Matter/ Stopping and Range of Ions in Matter), używane do analizy głębokości penetracji oraz zachowania jonów pierwotnych i wtórnych w różnych materiałach; *Modelowanie opisu statystycznego*, czyli wykorzystanie statystyki do interpretacji

złożonych danych SIMS, co pomaga w rozróżnieniu efektów matrycy od rzeczywistych sygnałów analitycznych; *Modele uczenia maszynowego* i inne.

Każda z tych metod ma swoje zalety i ograniczenia. Kombinacja metod zastosowanych w badaniach zaprezentowanych w pracy doktorskiej dała optymalne rezultaty w zrozumieniu i kompensacji efektów matrycy w analizach SIMS.

W rozdziale 3 przedstawiony został stan badań nad trójskładnikowymi półprzewodnikami złożonymi, zaprezentowano właściwości materiałów CdZnO i PbSnTe, przedstawione zostały procedury eksperymentalne, takie jak technika wzrostu próbek, warunki pomiaru SIMS, oraz techniki analizowania danych. Zagadnienia te podane zostały w kompaktowy sposób, przekonując o tym, że techniki te są Doktorantce doskonale znane.

W rozdziale 4 przedstawione zostało podsumowanie wyników każdego z trzech bazowych artykułów, na końcu rozdziału artykuły bazowe zostały dodane do rozprawy.

W rozdziale 5 znalazło się podsumowanie wszystkich trzech prac oraz odpowiedzi na pytania badawcze, ogólne wnioski z przeprowadzonych badań i prognozy dotyczące przyszłych potencjalnych prac.

Badania zawarte w publikacjach **I-III** wymagały dużego nakładu pracy, poznania obsługi specjalistycznej aparatury naukowo-badawczej oraz nabycia, co widać jednoznacznie w całej pracy, umiejętności analizowania i weryfikowania rezultatów, modyfikowania planów i prowadzenia nowych rozszerzonych badań.

W tym miejscu podaję podsumowanie osiągnięć zawartych w publikacjach **I-III**. Publikacje te Doktorantka zamieściła w rozdziale 4 rozprawy doktorskiej.

Rezultaty pracy I:

Na podstawie zamieszczonych w niej wyników pokazano, że metoda RSF jest nieodpowiednia dla elementów matrycy, dlatego metoda krzywej kalibracyjnej powinna być tu preferowana.

Podkreślono, że różnice w krzywych kalibracyjnych wynikają z różnych wiązek analizujących dla każdego z instrumentów, oszacowanych przy użyciu sygnałów z ToF SIMS i MS-SIMS. Dodanie jonów Cs^+ znacząco zmniejszyło efekt matrycy $CdCs^+/ZnCs^+$ w porównaniu do Cd/Zn . Dla każdego z wzorców wyznaczono precyzję określania $CdCs^+/ZnCs^+$, jest to szczególnie cenna informacja. Porównano tu skład procentowy x obliczony na podstawie RSF z wynikami uzyskanymi z krzywej kalibracyjnej MS i ToF-SIMS z zawartością Cd uzyskaną metodą EDX. Odkrycia zaprezentowane w pracy **I** znacząco przyczyniły się do precyzji charakteryzacji materiałów szczególnie trójskładnikowych, stosowanych w technologii półprzewodnikowej.

Rezultaty pracy II to:

Wyznaczono stosunki sygnałów SIMS $Sn_{\pm}/Pb_{\pm}$ i $SnCs^+/PbCs^+$ w funkcji frakcji molowej Sn/Pb uzyskując krzywe kalibracyjne dla trójskładnikowego związku. Badania przeprowadzono dla 12 próbek wyhodowanych w technologii MBE z różnymi składami o różnych grubościach aktywnych warstw. Cienkie warstwy $Pb_{1-x}Sn_xTe$ osadzono na podłożu GaAs. Próbkę charakteryzowano przy pomocy EDX i MS-SIMS.

Krzywe kalibracyjne dla trójskładnikowego związku $Pb_{1-x}Sn_xTe$ zostały oszacowane poprzez zastosowanie profilowania głębokości jako nowej metody dla tego typu materiałów. Krzywe kalibracyjne wykorzystano do zapisania równań do precyzyjnego obliczenia nieznanego składu chemicznego (co bez krzywych kalibracyjnych byłoby niemożliwe) trójskładnikowego związku $Pb_{1-x}Sn_xTe$ w dowolnej strukturze gdy zachowane są te same warunki pomiaru (takie jak wiązka pierwotna Cs i polaryzacja jonów wtórnych). Wykazano, że krzywa kalibracji związana z dodatnimi i ujemnymi jonami wtórnymi pokazuje, że przy użyciu klastrow Cs znacznie zmniejszony zostaje efekt matrycy, ponieważ jony wtórne klastra Cs są bliższe idealnej kalibracji.

Rezultaty pracy III to:

Pokazanie innowacyjnego zastosowania metody SIMS do kompleksowego badania elektronicznych charakterystyk $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Analizując zmiany prawdopodobieństwa jonizacji i obserwując przesunięcia w rozkładzie energii jonów wtórnych, uzyskano tu znaczący wgląd w zachowanie związku. Zmiany te, na które wpływają krytyczne parametry, takie jak funkcja pracy materiału i powinowactwo elektronowe, zapewniły zrozumienie mechanizmów kształtujących strukturę elektronową $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Zidentyfikowane zmiany w prawdopodobieństwach jonizacji i przesunięcia w rozkładzie energii jonów ściśle odpowiadają położeniom przerwy energetycznej względem poziomu próżni dla różnych jej wartości w $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Szczególnie na uwagę zasługują wyraźne zmiany obserwowane wokół punktów krytycznych podkreślające wrażliwość metody na subtelne zmiany pasma. Odkrycia te znacząco wzbogacają zrozumienie cech i właściwości $Pb_{1-x}Sn_xTe$, oraz podkreślają skuteczność SIMS jako potężnego narzędzia do badania właściwości elektronicznych topologicznych izolatorów krystalicznych.

Cenne dla przyszłych zastosowań SIMS w charakteryzowaniu materiałów półprzewodnikowych, oryginalne i nowatorskie osiągnięcia Doktorantki to:

- Opracowanie i udoskonalenie nowatorskiego podejścia do tworzenia krzywych kalibracyjnych poprzez analizę stosunku sygnału SIMS elementów matrycy w CdZnO i PbSnTe.
- Pokazanie, że krzywe kalibracyjne są niezbędne do skonstruowania wzoru do obliczenia nieznanymi ilości składników w PbSnTe i CdZnO w heterostrukturach lub supersieciach, przez co można znacznie poprawić dokładność wyznaczenia składu materiałów. Dokładne krzywe kalibracyjne CdZnO uzyskano po raz pierwszy, (wypełniając tu dotąd Istniejącą lukę w badaniach), na podstawie 10 wzorcowych próbek o znanym składzie. Krzywe kalibracyjne PbSnTe uzyskano na podstawie charakteryzacji 12 wzorcowych próbek.
- Zmiana składu materiału silnie wpływa na wydajność jonów, co oznacza, że skład powierzchni odgrywa kluczową rolę w efektach matrycy. Dodanie cedu do powierzchni zdecydowanie wpłynęło na emisję jonów dodatnich lub ujemnych, ujawniając wgląd w związek między emisją jonów a prawdopodobieństwem jonizacji spowodowanej zmiennością funkcji pracy. Klastry MCs^+ skutecznie zmniejszyły odchylenia od idealnych krzywych kalibracyjnych w porównaniu z pojedynczymi jonami, złagodziły efekty matrycy i umożliwiły dokładniejsze wyznaczenie składu materiału, moja uwaga: wybór jonu Cs^+ został w przeglądzie literatury doskonale uzasadniony.
- Badania ujawniły nowe zastosowanie SIMS w ocenie zachowania struktury elektronowej dla $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Analizując prawdopodobieństwa jonizacji i przesunięcia rozkładu energii jonów wtórnych i łącząc je z funkcją pracy i powinowactwem elektronowym po raz pierwszy za pomocą SIMS przewidziano zachowanie przerwy energetycznej $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Gdy w $Pb_{1-x}Sn_xTe$ skład Sn zmieniał się od 0 do 1, zaobserwowano ewolucję VBM i CBM związaną z pozycją przecięcia pasm w $Pb_{1-x}Sn_xTe$ wraz z krytycznymi zmianami współczynników sygnału SIMS.
- Analiza porównawcza RSF i metody krzywej kalibracyjnej w cienkich warstwach $Cd_{1-x}Zn_xO$ wykazała, że RSF jest wiarygodna dla pierwiastków o niskim składzie, ale metoda krzywej kalibracyjnej jest znacznie bardziej precyzyjna dla pierwiastków o wyższych składach.
- Wybór odpowiednich technik do charakteryzacji materiału ma znaczenie. Potwierdzają to rozbieżności między krzywymi kalibracyjnymi uzyskanymi z instrumentów MS-SIMS i ToF-SIMS, co przypisano różnicom w analizowaniu wiązek wpływających na sygnały jonów wtórnych (Bi^+ – ToF-SIMS, Cs^+ – MS-SIMS).

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Zeinab Khosravizadeh jest konsekwencją doskonale zaplanowanych i szczegółowo przeprowadzonych badań. Świadczy o umiejętności pracy w zespole i zdolnościach kierowania badaniami, potwierdza dojrzałość do planowania i prowadzenia badań wymagających zaangażowania dużego zespołu badawczego i wykorzystywania do badań dedykowanej specjalistycznej aparatury naukowej. Świadczy też o tym, że Doktorantka potrafiła stać się samodzielnym, zaangażowanym twórcą z pasją i kunsztem prowadzącym badania. Należy mieć tylko nadzieję, że obraną ścieżkę rozwoju naukowego Doktorantka będzie z sukcesami kontynuować.

Moje uwagi:

1. Tylko na nielicznych wykresach (praca I, rys.1,2,6) poza znakiem graficznym punktu pomiarowego dodano prostokąty błędów i łatwo można odczytać dokładności prezentowanych na nich rezultatów badań/ obliczeń. Z większości wykresów nie odczytamy precyzji wyznaczonych parametrów i tu sugerować należy się rozmiarem znaku graficznego przypisanego do punktu pomiaru/obliczenia. Rozmiar znaku graficznego określającego precyzję pomiaru/obliczeń na kluczowych wykresach pracy II (rys.3, 4, 6, 7, 8) i III (rys.5, 6, 7, 8) jest taki sam w całym przedziale zmian składu komponentu x, a w rzeczywistości wraz ze zmianą zawartości komponentu w strukturze precyzja wyznaczenia składu również się zmienia, co powinno mieć odzwierciedlenie w rozmiarze znaku graficznego określającego punkt pomiaru/obliczeń. Szacowania dokładności obliczenia składów próbek wzorcowych można było dokonać na podstawie wzorów (3) – (7) w pracy II. Proszę o skomentowanie tej uwagi.
2. Początek układu współrzędnych na wewnętrznym rys.3 w pracy I został niepoprawnie wyznaczony, lub zabrakło przerwania skalowania osi rzędnych w pobliżu początku układu współrzędnych.
3. Poza niekwestionowanymi walorami pracy niedostatkami, według mnie, jest brak zestawienia tabelarycznego precyzji składów struktur wyznaczonych na podstawie krzywych kalibracyjnych, czy liczbowego tabelarycznego zestawienia wpływu minimalnej zmiany składu na zmianę przerwy energetycznej dodanego w zestawieniu wyników badań w rozdziale 5 pracy. Zabieg ten podkreśliłby dodatkowo niekwestionowane walory pracy i wartość metody dokładnego wyznaczania składu trójskładnikowych materiałów czy wpływu minimalnych zmian składu na fluktuacje przerwy energetycznej.
4. W liście opublikowanych prac Autorki znalazła się publikacja pokonferencyjna. Czy poza tą konferencją Autorka prezentowała rezultaty swoich prac na innych konferencjach, sympozjach, warsztatach? Brakuje mi tych ważnych danych.

Moje pytania do Doktorantki:

1. Jak maksymalnie duże mogłyby być zaburzenie, alby nie odczuwalne były zmiany w kwantyfikacji składu matrycy trójskładnikowych półprzewodników, nie przekraczały by np. $x_1\%$, czy np. $x_2\%$ zmian składu? Czy można ocenić w tych badaniach teoretycznie ekstremalną (największą) wartość zaburzenia nie wpływającego na kwantyfikację składu matrycy izolatora topologicznego?
2. Określona została różnica w analizie wpływu efektu matrycy dla ujemnych i dodatnich jonów. Jakie zdaniem Doktorantki konsekwencje mogło by mieć w przedstawionej metodzie ograniczenie się tylko do ujemnego rodzaju jonów? Czy jeden rodzaj jonów mógłby okazać się dostateczny w analizie w konkretnym przypadku izolatora topologicznego?
3. Czy Doktorantka planuje pokazać w przyszłych badaniach efekt zastosowania metody SIMS do kompleksowego badania elektronicznych własności innego izolatora topologicznego niż analizowany w obecnych pracach Autorki? Jeśli tak, to na jaki izolator topologiczny lub inny cienkowarstwowy nowoczesny materiał półprzewodnikowy padł by wybór Doktorantki?

Podsumowanie

Recenzowana rozprawa podkreśla potencjał techniki SIM w charakteryzacji materiałów poprzez skuteczne stawienie czoła wyzwaniom związanym z efektami matrycy oraz osiągnięcie precyzyjnej kwantyfikacji pierwiastków w półprzewodnikach trójskładnikowych. Niewielkie różnice w ocenie składu materiałowego mogą znacząco wpływać, jak zaprezentowano w dysertacji, na właściwości elektryczne i optyczne tych materiałów.

Praca demonstruje potencjał SIMS do obserwacji zachowania przerwy energetycznej i dynamiki jonizacji w trójskładnikowych materiałach półprzewodnikowych, prezentuje nowe zastosowanie SIMS do charakteryzacji materiałów i badania właściwości elektronicznych w zaawansowanych technologicznie półprzewodnikach, podkreśla znaczenie diagnostyki poprzez dokładną ilościową analizę składu matrycy półprzewodników złożonych.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej, poprzez integrację innowacyjnych technik kalibracji z analizą właściwości elektronicznych, znacząco przyczyniają się do lepszego zrozumienia i zastosowania metody SIMS w analizie złożonych materiałów, takich jak izolatory topologiczne – był to cel pracy i został on nadto w pełni osiągnięty.

Podsumowując, uważam, że przedłożoną mi do recenzji profesjonalnie przygotowaną rozprawę doktorską mgr Zenaib Khosravizadeh wyróżnia bardzo wysoki poziom naukowy, jest tematycznie spójna, zawiera bogatą i oryginalną część doświadczalną popartą analizą eksperymentalną i teoretyczną uzyskanych wyników. Wyróżnione w niej problemy badawcze zostały z sukcesem rozwiązane przez Doktorantkę i stanowią oryginalne i nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego.

Opracowana metodologia pokazuje nowe możliwości techniki spektroskopii jonów wtórnych, okazała się i w przyszłości w technologii materiałów będzie z pewnością okazywać się niezwykle użytecznym narzędziem do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych. Wymienione wyżej uwagi krytyczne dotyczące sposobu prezentowania wyników przedstawianych w pracy nie umniejszają osiągnięć Doktorantki i nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej mgr Zeinab Khosravizadeh.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr Zeinab Khosravizadeh spełnia nadto ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ustawy z dn. 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 19.01.2018r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261.).

Na podstawie powyższej oceny, wnioskuję o dopuszczenie mgr Zeinab Khosravizadeh do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Otrzymane w rozprawie wyniki zdecydowanie poszerzają wiedzę na temat wpływu efektów matrycy na precyzję określania składu materiału, są nowatorskie, oryginalne i wnoszą niepodważalny wkład w rozwój metodologii określania lokalnie składu, a w konsekwencji, zmian przerwy energetycznej trójskładnikowych materiałów półprzewodnikowych. Ze względu na wysoki sumaryczny współczynnik wpływu publikacji naukowych $IF=9,9$ (tj. $3,1+2,0+4,8$), w których zaprezentowane zostały tezy pracy doktorskiej, a po pozytywnym zakończeniu przewodu doktorskiego, Szanownej Komisji Doktorskiej i Radzie Naukowej IF PAN **rekomenduję wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Zeinab Khosravizadeh.**

Malgorzata Pociąg-Przybył