

Toruń, 12.VII.2014

Prof. dr hab. Franciszek Firszt,  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet M. Kopernika  
ul. Grudziądzka 5/7  
87-100 Toruń,

### Recenzja

**pracy doktorskiej pani magister Dominiki Marty Kochanowskiej pt:**  
**"Wzrost i charakteryzacja pół-izolujących kryształów  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ "**  
**wykonanej w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.**

Przedstawiona do oceny, licząca 153 strony praca doktorska pani magister Dominiki Marty Kochanowskiej jest pracą eksperymentalną poświęconą technologii otrzymywania i wybranym metodom charakteryzacji wysokooporowych objętościowych kryształów  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . Roztwory stałe tellurku kadmu z manganem jako składnikiem należą do grupy tzw. "półprzewodników półmagnetycznych" i stanowią bardzo ważny materiał nie tylko ze względów poznawczych ale również jeśli chodzi o zastosowania praktyczne, głównie w przemyśle elektronicznym, technice i medycynie. Zastosowania obejmują takie urządzenia jak np.: czujniki pola magnetycznego, rotatory Faradaya, optyczne izolatory na zakres od ok. 600nm do 1100 nm, strojone polem przesuwniki fazy, ogniwa słoneczne, lasery i detektory podczerwieni. W ostatnich latach  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  jest intensywnie badany pod kątem zastosowań w detektorach promieniowania X i gamma oraz w tzw. spintronice. Z przedstawionych powyżej powodów wybór przez autorkę obiektu badań był więc bardzo trafny i celowy.

Głównym celem pracy, jakie postawiła sobie jej autorka, było opracowanie optymalnej metody otrzymywania kryształów  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  o dużych rozmiarach (średnica 1,5 – 2 cali) które mogłyby być zastosowane w planarnych detektorach promieniowania X i gamma. Tellurck kadmowo-manganowy posiada odpowiednie wartości przerwy energetycznej (zależne od zawartości Mn) i ze względu na stosunkowo dużą liczbę atomową, charakteryzuje się dużym przekrojem czynnym na absorpcję fotoelektryczną, a więc spełnia podstawowe kryteria zastosowania go w detektorach promieniowania X i gamma. Materiał do zastosowań w w/w detektorach musi jednak spełniać jeszcze inne warunki takie jak wysoka oporność właściwa, niska koncentracja domieszek nieintencjonalnych i tzw. defektów rodzimych, wysoka jednorodność przestrzenna oraz duże wartości iloczynu  $\mu\tau$ . W pracy autorka skupiła

się nad problemem opracowania i optymalizacji technologii otrzymywania kryształów  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  spełniających powyższe wymagania. Wybraną przez autorkę drogą prowadzącą do otrzymania kryształów wysokooporowych było zminimalizowanie domieszek nieintencjonalnych poprzez zastosowanie materiałów wyjściowych o bardzo wysokiej czystości (Cd i Te – 6N i 7N oraz Mn – 5N8) oraz wygrzewanie otrzymanych kryształów w parach kadmu celem zmniejszenia koncentracji luk kadmowych i ich kompleksów dających poziomy akceptorowe. Zabiegi te pozwoliły obniżyć koncentracje zastosowanych domieszek kompensujących, którymi były wanad, chlor i ind a więc w konsekwencji zmniejszenie ilości defektów w kryształach.

#### **Stosowana aparatura technologiczna i pomiarowa.**

Do otrzymywania kryształów zastosowano metodę Bridgmana. Obrotowe piece pozwalały na mieszanie stopionej masy oraz ustawienie ampuly z wkładem w pozycji poziomej i pionowej stosowanych odpowiednio do syntezy materiału i procesu krystalizacji. Jako materiał wyjściowy stosowano mieszaninę związków CdTe i MnTe i tę metodę nazwano krystalizacją ze związków, albo Cd, Te i MnTe – metoda określana jako krystalizacja z pierwiastków. Do charakteryzacji otrzymanych kryształów stosowano następujące techniki: spektroskopię masową jonów wtórnych (SIMS), spark source mass spectrometry (SSMS), dyfrakcję rentgenowską, skaningowy mikroskop elektronowy (SEM), mikroskopię w podczerwieni, fotoluminescencję (PL), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) i niestacjonarną spektroskopię prądową (PITS). Połączone z procesami odpowiednich sposobów trawienia chemicznego obserwacje optyczne w świetle widzialnym pozwalały na określenie gęstości dyslokacji, granic zbliźniaczeń oraz ziaren. Przeprowadzono również metodą bezkontaktową pomiary oporności właściwej oraz parametru  $\mu\tau$ . Na niektórych próbkach wykonano pomiary hallowskie. Do szybkiego określania typu przewodnictwa stosowano metodę gorącej sondy. Tak szeroki wachlarz stosowanych metod charakteryzacji otrzymanych kryształów jest niewątpliwą zaletą pracy.

#### **Układ pracy, charakterystyka i ocena zawartości poszczególnych rozdziałów**

Praca składa się z dwunastu rozdziałów i spisu literatury zawierającego 110 pozycji, przy czym dwa ostatnie rozdziały stanowią odpowiednio podsumowanie pracy oraz charakterystykę dorobku naukowego autorki. Część początkowa (streszczenie i rozdział 1) są wprowadzeniem do tematu, autorka formułuje tu cel pracy i zwięźle charakteryzuje jej zawartość. W rozdziale drugim omówiono podstawowe własności fizyczne i strukturę tellurku kadmowo-manganowego.

Rozdział trzeci poświęcony jest krótkiemu omówieniu podstawowych metod otrzymywania kryształów z fazy ciekłej, najczęściej stosowanych do krystalizacji tellurków związków II-VI. Zawarto tu również diagramy fazowe ZnTe i CdTe-MnTe. Rozdziały czwarty i piąty pracy dotyczą defektów w kryształach. Omówiono tu defekty liniowe, punktowe, powierzchniowe i objętościowe. Przedyskutowano możliwości zmiany fizycznych własności badanego materiału (głównie pod kątem uzyskania dużych oporności właściwych) metodami domieszkowania w celu kompensacji istniejących aktywnych elektrycznie defektów oraz obniżania koncentracji luk po kadmie, które działają jak głębokie akceptory, metodą wygrzewania w parach kadmu w stałej temperaturze i w gradiencie temperatury. Ostatni, szósty rozdział części „teoretycznej” pracy stanowi opis wspomnianych już powyżej, metod charakteryzacji zastosowanych do badanego materiału.

Drugą, obszerniejszą część pracy stanowi tzw. część doświadczalna. Początkowe rozdziały tej części (siódmy i dziesiąty) poświęcone są dość szczegółowemu opisowi stosowanej przez autorkę technologii otrzymywania kryształów (CdMn)Te oraz stosowanej technice wygrzewania w celu polepszania parametrów elektrycznych (zwiększanie oporności) otrzymanych próbek. Autorka przedstawiła wyniki analizy składu używanych do procesu wzrostu Cd i Te oraz metodę oczyszczania MnTe do czystości 5N8. Przedstawiono tu schemat urządzenia do wzrostu kryształów ZnMnTe, opis przygotowania materiału wsadowego oraz sposób przygotowania ampuł. Są to bardzo ważne elementy mające zasadniczy wpływ na proces krystalizacji i jakość otrzymywanych kryształów.

Stosowano dwie zasadnicze metody otrzymywania kryształów CdMnTe: krystalizacja ze związków CdTe i MnTe oraz krystalizacja z pierwiastków (Cd, Te i MnTe). W trakcie prowadzonych prac stwierdzono, że metoda krystalizacji ze związków jest czasochłonna i energochłonna oraz prowadzi do nie zadawalającej czystości otrzymanych kryształów. W związku z tym zaproponowano tzw. metodę wzrostu z pierwiastków pozwalającą na skrócenie czasu otrzymywania kryształu i tym samym kontaktu materiałów źródłowych z powietrzem. Metoda ta wymaga jednak dużej staranności i ostrożności ze względu na fakt, że reakcja gorących par Cd i Te jest egzotermiczna i może zachodzić bardzo gwałtownie. Z tego też powodu zastosowano zmienne szybkości ogrzewania materiału wsadowego. Piece obrotowe pozwalały na odpowiednie mieszanie stopionego materiału. Zbudowano nowy piec do otrzymywania kryształów o średnicy 55 mm (2 cale). W celu znalezienia jak najlepszych warunków prowadzących do otrzymania monokryształu, przeprowadzono testy z różnymi kształtami początkowej części tygła będącej stożkiem o różnych kątach rozwarcia. Najlepsze rezultaty otrzymano dla stożka z kątem rozwarcia ok. 40°. W celu polepszenia jakości

otrzymywanych przy tym kształcie tygla kryształów prowadzono stabilizację temperatury na ścianie strefy. W samej części grzejnej aparatury zastosowano 5 termopar kontrolno-sterujących co pozwoliło zminimalizować fluktuacje temperatury na froncie krystalizacji. Jest to bardzo ważny czynnik kontrolujący tworzenie się błędów ułożenia prowadzących do powstawania zbliźniaczeń. Przeprowadzono też badania nad wpływem zawartości manganu w kryształach na jego własności i stwierdzono, że optymalna zawartość Mn wynosi 5-7%. Wykonano wiele eksperymentów z domieszkowaniem otrzymywanych kryształów pod kątem uzyskania materiału o dużej oporności. Przeprowadzono procesy krystalizacji z wprowadzaniem 10 różnych domieszek, mierząc ich wbudowane koncentracje i maksymalne uzyskane oporności elektryczne w kryształach po procesie wzrostu. Stwierdzono, że używając materiałów wyjściowych o czystości 6N trudno jest uzyskać wysoką oporność kryształów metodą kompensującego domieszkowania, natomiast zastosowanie materiałów o czystości 7N prowadzi do znacznie lepszych rezultatów. Prowadzono też eksperymenty z wygrzewaniem otrzymanych kryształów w parach kadmu w celu zmniejszenia koncentracji luk po kadmie oraz wydzielen Te. Zbadano wpływ stechiometrii materiału wsadowego do tygla na jakość i własności otrzymanych kryształów i stwierdzono, że prowadzenie krystalizacji przy niewielkim nadmiarze telluru prowadzi do najbardziej przewidywalnych i powtarzalnych wyników. Duży nadmiar Te powoduje powstawanie wydzielen tellurowych obniżających jakość kryształu. Przeprowadzono wiele prób wzrostu kryształów z różnymi odchyleniami materiału wyjściowego od stechiometrii w stronę Cd i Te, czego wynikiem był dobór optymalnej zawartości nadmiarowego telluru.

Rozdział ósmy poświęcony jest opisowi sposobu przygotowania powierzchni płytek wyciętych z otrzymanych kryształów. Przedstawiono tu sposoby orientacji, cięcia, szlifowania i polerowania mechanicznego oraz trawienia chemicznego. Przy pomocy figur trawienia określono głębokość zdefektowania materiału podczas cięcia mechanicznego.

W rozdziale dziewiątym przedstawiono sposoby wygrzewania kryształów w różnych atmosferach, ciśnieniach par Cd i Te i różnych temperaturach. Prowadzono wygrzewania w stałej temperaturze i w gradiencie temperatury i określono ich wpływ na własności kryształu. W szczególności zbadano proces migracji wydzieleni tellurowych podczas wygrzewania. Zmniejszenie się w wyniku wygrzewania koncentracji defektów wiązanych z lukami kadmowymi i ich kompleksami które działają jak głębokie akceptory, zostało potwierdzone pomiarami oporności, EPR i luminescencji. Przeprowadzono proces odpężania kryształów metodą odpowiedniego wygrzewania i zbadano jego wpływ na wydzielenia Te i fotoluminescencję.

Należy w tym miejscu podkreślić przeprowadzenie przez autorkę pracy dużej ilości procesów technologicznych, co pozwoliło na znalezienie optymalnych warunków wzrostu kryształów. Są to prace bardzo czasochłonne i wymagające bardzo dużej staranności, dokładności i cierpliwości. Ta część pracy zasługuje na moją bardzo wysoką ocenę.

Wyniki prac autorki nad otrzymywaniem kryształów CdMnSe były prezentowane na kilku prestiżowych międzynarodowych i krajowych konferencjach oraz opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym takich jak: J. Cryst. Growth, Phys. Stat. Sol. Journal of Electronic Materials i innych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczyć należy:

1. Otrzymanie wysokooporowych kryształów CdMnTe o dużych rozmiarach,
2. Stwierdzenie, że odprężanie kryształów powoduje zmniejszenie średnicy wydzieleni tellurowych, nie powoduje zwiększenia oporności właściwej próbki ale powoduje jej przestrzenne ujednorodnienie. Powoduje ono również znaczne zmniejszenie natężenia pasma luminescencji za które odpowiedzialne są defekty związane z dyslokacjami w kryształach.
3. Stwierdzenie, że wysokie oporności ZnMnTe uzyskuje się dla kryształów otrzymywanych z materiałów wyjściowych o czystości 7N z roztworu z nadmiarem telluru zawierającym odpowiednie koncentracje wanadu i chloru.
4. Stwierdzenie, że odpowiednio prowadzone procesy wygrzewania powodują znaczne zmniejszenie gęstości figur trawienia, a więc i defektów w kryształach. W szczególności wygrzewanie w parach Cd powoduje zmniejszenie koncentracji wydzieleni Te o rząd wielkości.
5. Stwierdzenie, że obszary wydzieleni tellurowych mają większą koncentrację zanieczyszczeń (domieszek nieintencjonalnych).
6. Zastosowanie i przetestowanie różnych roztworów trawiących ujawniających w mikroskopii SEM granice ziaren i zbliźniaczeń.
7. Zbadanie profilu segregacji Mn i domieszek wzdłuż osi wzrostu kryształu.
8. Wykonanie pomiarów map oporności właściwej które pozwoliło stwierdzić, że poprzez dobranie odpowiednich warunków wygrzewania można uzyskać wzrost oporności kryształu oraz znaczne przestrzenne ujednorodnienie tego parametru.

**Ocena strony redakcyjnej pracy:**

Układ pracy jest jasny i przejrzysty. Praca napisana jest starannie i poprawnym językiem. Przetworzone w pracy rysunki i wykresy wykonane są w sposób czytelny i estetyczny. Autorka nie ustrzegła się od pewnej ilości usterek natury językowej i technicznej które wymienione zostały poniżej:

1. str. 11 – w procesie oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materiałem wypada rozróżnić generację par elektron – dziura i generację par elektron - pozyton.
2. na str. 16 stwierdzono, że CdTe krystalizuje w strukturze ZnS, a CdMnTe zachowuje strukturę krystalograficzną CdTe (blendy cynkowej).
3. str. 17 – zamiast „błędy” powinno być „blendy”,
4. str. 19 - stwierdzenia „model opisany równaniem” jest chyba nie bardzo poprawne,
5. str. 44 – stwierdzenie, że fotoluminescencja zachodzi gdy fotony o energii większej od przerwy energetycznej są absorbowane przez próbkę nie jest do końca prawdziwe.
6. str. 48 – z rys. 17 nie wynika, że wszystkie krzywe zaniku PL z czasem są wykładnicze,
7. str. 78 – stwierdzono, że do trawienia CdMnTe używa się 9% roztworu bromu ale nie podano w jakim rozpuszczalniku,
8. str. 92 – zamiast „mapa składu kadmu czy telluru w próbce” chyba lepiej po polsku jest „mapa rozkładu koncentracji...”,
9. str. 99 - powstaje pytanie jak rozróżnić czy to jest początek czy koniec bliźniaka na wytrąceniu,
10. str. 107 – stwierdzenie, że na podstawie wyników pomiarów czasowego zaniku luminescencji dla linii  $D^0X$  można wnioskować, że kryształy CdMnSe domieszkowane manganem użyte do konstrukcji detektora promieniowania powinny wykazywać lepsze własności detekcyjne ponieważ będzie w nich wolniej zachodzić rekombinacja wymaga komentarza, gdyż detektor zwykle pracuje w temperaturze pokojowej, natomiast pomiar PL był wykonywany w temperaturach niskich (4K). W temperaturze pokojowej linia  $D^0X$  najprawdopodobniej jest całkowicie wygaszana termicznie.
11. str 108 – zamiast stwierdzenia, że  $V_{Cd}$  jest stanem paramagnetycznym lepiej byłoby: jest centrum lub defektem paramagnetycznym. Na rys. 84 przy opisie osi odciętych podane jest natężenie pola magnetycznego (H) w Gs a ta jednostka odnosi się do wielkości B.

12. str. 124 – zamiast „Na podstawie przeprowadzonych wygrzewanie próbek....”  
powinno być: „Na podstawie przeprowadzonych badań, wygrzewanie próbek....”

Wymienione powyżej usterki przeważnie natury technicznej nie wpływają na wartość merytoryczną i praktyczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

#### **Konkluzja:**

Mgr Dominika Marta Kochanowska w swojej pracy uzyskała szereg ciekawych i wartościowych wyników, dotyczących kontrolowanego wzrostu objętościowych wysokooporowych kryształów CdMnSe, które stanowią znaczne rozszerzenie aktualnej wiedzy na temat technologii otrzymywania tego, ważnego dla mikroelektroniki, półprzewodnika. Autorka włożyła sporo wysiłku w analizę i interpretację otrzymanych eksperymentalnych wyników. Na zakończenie każdego podrozdziału eksperymentalnego przeprowadzono dyskusje otrzymanych wyników biorąc pod uwagę własne doświadczenia oraz dane literaturowe. Przedstawiony w dyskusji sposób interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych uzyskanych dla otrzymanych kryształów CdMnTe jest spójny i przekonujący. Zwraca uwagę bardzo duża liczba i różnorodność wykonanych procesów technologicznych wzrostu kryształów i szeroki zakres stosowanych metod badania własności fizycznych otrzymanych kryształów. Niewątpliwym sukcesem autorki pracy jest opracowanie skutecznej metody zwiększania oporności tzw. „półizolacyjnych” kryształów CdMnTe poprzez wygrzewania w odpowiednio skonstruowanych piecach zapewniających różne profile temperatury wewnątrz, która została zgłoszona jako wniosek patentowy. Należy podkreślić, że metody otrzymywania objętościowych kryształów związków II-VI należą do metod trudnych technologicznie.

Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie pani magister Dominiki Marty Kochanowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam ponadto, że praca zasługuje na wyróżnienie.

Toruń, 12.VII.2014

Franciszek Firszt

