

Toruń, 20.X.2021

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

Recenzja

pracy doktorskiej Pani magister inżynier Anety Wardak pt:

**”Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe
i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe”**

wykonanej w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

Przedstawiona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Anety Wardak jest pracą eksperymentalną poświęconą metodom charakteryzacji i analizie wybranych właściwości fizycznych wysokooporowych objętościowych kryształów CdMnTe oraz CdMgTe i CdMnTeSe. 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, strojone polem przesuwniki fazy, ogniwa słoneczne, lasery i detektory podczerwieni, okienka w laserach emitujących promieniowanie podczerwone i spintronika. W ostatnich latach CdMnTe CdMgTe i CdMnTeSe są intensywnie badane pod kątem zastosowań w detektorach promieniowania X i gamma. Z przedstawionych powyżej powodów wybór przez autorkę obiektu badań był więc bardzo trafny i celowy.

Głównym celem pracy, jaki postawiła sobie jej autorka, było przeprowadzenie badań najważniejszych właściwości fizycznych kryształów CdMnTe, CdMgTe i CdMnTeSe o dużych rozmiarach (średnica ok. 5 cm i długości rzędu 10 cm), pod kątem zastosowania w/w materiałów w detektorach promieniowania X i gamma. Tellurki kadmowo-manganowe i kadmowo-magnezowe posiadają odpowiednie wartości przerwy energetycznej (zależne od zawartości Mn, czy Mg) i ze względu na stosunkowo dużą liczbę atomową, charakteryzują się dużym przekrojem czynnym na absorpcję fotoelektryczną, a więc spełniają podstawowe kryteria zastosowania tych materiałów w detektorach promieniowania X i gamma. Materiał do zastosowań w w/w detektorach musi jednak spełniać jeszcze inne warunki takie jak wysoka

oporność właściwa (co najmniej rzędu $10^9 \Omega\text{cm}$), niska koncentracja domieszek nieintencjonalnych i tzw. defektów rodzimych, które wpływają na czas życia i średnią drogę dyfuzji nośników nierównowagowych. Szczególnie chodzi tu o makro-defekty takie jak wydzielenia, oraz defekty liniowe i płaszczyznowe wpływające na rozpraszanie nośników ładunku. Bardzo ważna jest jak najlepsza jednorodność przestrzenna oraz duże wartości iloczynu $\mu\tau$. W pracy autorka skupiła się nad problemem zbadania wybranych własności fizycznych na które zasadniczy wpływ mają defekty struktury w kryształach CdMnTe, CdMgTe i CdMnTeSe. Wybraną przez autorkę drogą prowadzącą do otrzymania kryształów wysokooporowych i o wysokiej jakości krystalograficznej było zminimalizowanie domieszek nieintencjonalnych poprzez zastosowanie materiałów wyjściowych o bardzo wysokiej czystości wynoszącej 7N dla Cd i Te oraz 6N dla Mn, Mg i Se, jak również prowadzenie procesu wzrostu kryształów w warunkach nadmiaru telluru oraz wygrzewanie otrzymanych kryształów w parach telluru. Skorelowanie pasma luminescencji w obszarze energii 0.8 eV związanego z nadmiarem telluru z uzyskaną największą opornością kryształu pozwoliło obniżyć koncentracje zastosowanych domieszek kompensujących, którymi były wanad, chlor i ind lub ich całkowitą eliminację, a więc w konsekwencji zmniejszenie ilości defektów w kryształach. W pracy szczegółowo przeanalizowano wpływ defektów punktowych takich jak tellur w położeniu kadmu, luki po kadmie oraz kompleksy zawierające lukę po kadmie i tworzonych przez te defekty poziomów w przerwie energetycznej na możliwość otrzymania materiału o wysokiej oporności właściwej, oraz defektów płaszczyznowych (płaszczyzny zblizniaczeń) i przestrzennych (wydzielenia kadmu i telluru i związane z tym mikropeknięcia) na własności transportowe wzbudzonych nośników ładunku.

Do otrzymywania kryształów zastosowano niskociśnieniową metodę Bridgmana. Jako wsad do tygla używano wysokiej czystości składników elementarnych otrzymywanych w Laboratorium Prof. A. Mycielskiego, ponieważ materiały takie jak CdTe, MnTe czy CdTe o tak wysokiej czystości (6N-7N) nie są dostępne w handlu. Proces syntezy prowadzono przy bardzo powolnym ogrzewaniu (ze względów bezpieczeństwa), a obrotowe piece pozwalały na wymieszanie stopionej masy przed procesem krystalizacji. Do charakteryzacji otrzymanych kryształów stosowano następujące techniki: spektroskopię w podczerwieni (IRM), obrazowanie i profilowanie pockelsowskie (do charakteryzacji wewnętrznego pola elektrycznego), skaningową mikroskopię elektronową, (SEM), dyfrakcję rentgenowską, rentgenowską spektroskopię z dyspersją energii (EDX), dyfrakcję wstecznie rozproszonych elektronów (EBSD), fotoluminescencję (PL) i katodoluminescencję (CL). Pomiary oporności właściwej, ze względu na wysoką oporność badanych próbek, wykonywano w oparciu o

zjawisko pojemnościowej relaksacji. Do pomiaru ruchliwości nośników wykorzystano dynamiczną metodę wzbudzania próbki krótkimi impulsami światła laserowego o energii większej od wartości przerwy energetycznej. Przeprowadzono również pomiary parametru $\mu\tau$. Tak szeroki wachlarz stosowanych metod charakteryzacji wysokooporowych kryształów w celu zbadania właściwości defektów mających zasadniczy wpływ na procesy transportu wzbudzonych nośników ładunku przy zastosowaniu badanych kryształów do konstrukcji detektorów promieniowania X i gamma jest niewątpliwą dużą zaletą pracy.

Podstawą recenzowanej pracy doktorskiej są cztery artykuły opublikowane w bardzo dobrych fizycznych czasopismach naukowych z dziedziny otrzymywania kryształów i ich charakteryzacji takich jak *J. Cryst Growth* (2 prace), *J. Lumin.* (1 praca) i *J. Alloys Comp.* (1 praca). Czasopisma te charakteryzują się wysoką punktacją na liście filadelfijskiej czasopism naukowych z dziedziny otrzymywania i charakteryzacji materiałów. W pierwszych dwóch pracach zawarte są rezultaty badań rozkładu wewnętrznego pola elektrycznego w badanych w pracy kryształach wykorzystując efekt Pockelsa. Trzecia praca dotyczy badań luminescencji w kryształach CdMnTe i korelacji poszczególnych pasm luminescencji z technologią przygotowania próbek i ich własnościami fizycznymi. Praca czwarta poświęcona jest badaniu naprężeń wywołanych wydzieleniami kadmu i telluru i ich wpływu na własności transportu nośników ładunku w kryształach CdMnTe. W pracach wymienionych powyżej Pani mgr inż. Aneta Wardak jest pierwszym autorem co oznacza, że jej wkład pracy w powstanie w/w artykułów jest dominujący. Do prac tych dołączony jest komentarz, zawierający opis metody otrzymywania i charakterystykę badanych materiałów pod kątem ich zastosowania w detektorach promieniowania X i gamma, stosowane metody ich charakteryzacji oraz opis najważniejszych otrzymanych rezultatów. Końcowa część pracy zawiera uzupełniający spis literatury i wnioski końcowe. Należy podkreślić, że oprócz cytowanych powyżej czterech prac doktorantka jest również współautorkę czterech innych prac dotyczących tematyki doktoratu opublikowanych w *J. Cryst Growth* (3 prace) i *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* (1 praca przyjęta do druku).

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczyć należy:

1. Zbadanie wybranych własności wysokooporowych kryształów CdMnTe, CdMgTe i CdMnTeSe o dużych rozmiarach pod kątem ich zastosowania do detekcji promieniowania X i gamma. Otrzymane wyniki badań wskazują, że najlepszym materiałem do w/w celów jest CdMnTe i jemu też poświęcone jest najwięcej uwagi.
2. Stwierdzenie, że otrzymywane stosowaną w pracy niskociśnieniową metodą Bridgmana kryształy zawierają, oprócz typowych defektów takich jak zblźniaczenia,

wydzielenia kadmu i telluru. Wydzielenia kadmu tworzą się podczas procesu wzrostu kryształu z nadmiarem kadmu, który stosowano w celu zmniejszenia w kryształach koncentracji luk po kadmie będącymi głębokimi akceptorami. Stosowanie w procesie wzrostu roztworu wzbogaconego w tellur prowadzi z kolei do tworzenia się wydzieleni tellurowych.

3. Zbadanie, że wydzielenia kadmu tworzą defekty, obserwowane technikami mikroskopowymi i katodoluminescencji, jako obszary w kształcie sześcioramiennej gwiazdy w płaszczyźnie (111), składające się z rdzenia będącego wydzieleniem kadmu i sześciu ramion które zidentyfikowano jako mikropęknięcia wzdłuż trzech płaszczyzn łupliwości typu {110} powstające w kryształach podczas schładzania próbki wskutek dużej (ponad pięciokrotnej) różnicy współczynników rozszerzalności termicznej kadmu i CdTe, który jest dominującym składnikiem badanych kryształów.
4. Stwierdzenie, że wydzielenia kadmu w kształcie sześcioramiennej gwiazdy nie wpływają na rozkład wewnętrznego pola elektrycznego w kryształach ale związane z nimi mikropęknięcia znacznie wpływają na transport nośników ładunku obniżając wartość parametru $\mu\tau$. Wartość ta w kryształach CdMnTe z wydzieleniami kadmu jest o rząd wielkości mniejsza niż w kryształach otrzymywanych z nadmiaru telluru zawierających wydzielenia Te. Stwierdzono, że pojedyncze, większe od ok. 1 μm , wydzielenia telluru nie wpływają na pole elektryczne w kryształach, natomiast wydzielenia małe (mniejsze od ok. 1 μm), układające się wzdłuż linii tworzą ścieżkę dla nośników ładunku i powodują niejednorodny rozkład wewnętrznego pola elektrycznego. Z przeprowadzonych badań wynika, że wydzielenia telluru w mniejszym stopniu wpływają na transport wzbudzonych nośników ładunku niż wydzielenia kadmu i że wartość parametru $\mu\tau$ w kryształach CdMnTe zawierających wydzielenia Te jest rzędu $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, czyli najniższa dopuszczalna, jeśli chodzi o zastosowania do konstrukcji omawianych detektorów.
5. Wykazano że generowane w badanych kryształach naprężenia spowodowane wydzieleniami Te są dwukrotnie większe, niż naprężenia spowodowane wydzieleniami Cd, ponieważ naprężenia te nie są uwalniane w wyniku powstałych mikropęknięć.
6. Stwierdzono, że rozkład pola elektrycznego w badanych kryształach silnie zależy od rozmieszczenia granic ziaren i płaszczyzn zbliźniaczeń.
7. Pokazano, że kryształy CdMgTe wykazują większą tendencję do tworzenia zbliźniaczeń, które stanowią znaczną przeszkodę dla transportu nośników ładunku, niż

kryształy bez zawartości magnezu. Ta tendencja do tworzenia zbliżniaczeni jest tym większa im większa jest zawartość magnezu,

8. Zbadano widma fotoluminescencji w zakresie energii 0.4 – 1.4 eV. Pasma luminescencji o energii 1.1 eV przypisano defektom indukowanym w materiale przez fazy wtórne telluru (inkluzje, precypitacje). Luminescencję z maksimum odpowiadającemu energii 0.8 eV związane z głębokim poziomem donorowym tworzonym przez tellur w pozycji węzłowej kadmu ($\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$), zapewniającym wysoką (większą od $10^8 \Omega\text{cm}$) oporność właściwą materiału. Pasma luminescencji w obszarze 0.55-0.6 eV zinterpretowano jako spowodowane dejonizacją głębokiego akceptora związanego z luką po kadmie, albo z przejściem dziury z pasma walencyjnego i elektronu z pasma przewodnictwa na poziom centrum rekombinacyjnego z emisją luminescencji o energii odpowiednio 0.55-0.6 eV i 1.1 eV.

Układ pracy jest jasny i przejrzysty. Praca napisana jest starannie i poprawnym językiem. Przetawione 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. 13 – autorka pisze, że zgodnie z pracą [6], dla kryształów CdTeSe „w początkowej części wytopu Se jest więcej niż w jego końcowej części...” natomiast w pracy [6] jest napisane, że „at the end of the crystal the Se content is bigger than at the beginning by 1at%”.
2. Str.39, rys.17 podpis _ „(b) przejście na swobodnym ekscytonie”, powinno raczej być: „emisja związana z rekombinacją swobodnego ekscytonu”.
3. Str.40 w.5, - „próbka jest umieszczona w ogniskowej zwierciadła” powinno raczej być „próbka jest umieszczona w ognisku zwierciadła”.
4. Str.40 par 4.8.2, Fotoluminescencja – „Energia fotonów pobudzających musi być większa od przerwy energetycznej badanego materiału”. Nie zawsze tak musi być ponieważ wiele pasm luminescencji związanych z rekombinacją typu: nośnik swobodny - nośnik związany lub par donor - akceptor posiada (oprócz wzbudzenia międzypasmowego) również swoje charakterystyczne widma wzbudzenia o energii mniejszej niż przerwa energetyczna materiału.
5. Str.50. poziom akceptorowy Cd^{-2} , chodzi chyba o $(V_{\text{Cd}})^{-2}$.

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

Konkluzja:

Pani mgr inż. Aneta Wardak w swojej pracy uzyskała szereg ciekawych i wartościowych wyników, dotyczących kontrolowanego wzrostu objętościowych wysokooporowych kryształów CdMnTe, CdMgTe i CdMnTeSe które stanowią znaczne rozszerzenie aktualnej wiedzy na temat technologii otrzymywania tych, ważnych dla mikroelektroniki, półprzewodników opartych o CdTe. Autorka włożyła sporo wysiłku w analizę i interpretację otrzymanych eksperymentalnych wyników. Przedstawiona w pracy dyskusja i sposób interpretacji otrzymanych wyników oraz dyskusja mechanizmu powstawania mikro- i makro-defektów i ich wpływu na własności transportu nośników ładunku są spójne i przekonujące.

Zwraca uwagę szeroki zakres stosowanych metod charakteryzacji otrzymanych kryształów. Wyniki badań autorki pracy przyczyniły się do opracowanie skutecznej metody zwiększania oporności kryształów CdMnTe i pozwoliły na otrzymanie materiału dla którego wartość parametru $\mu\tau$ jest rzędu $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, czyli najniższa dopuszczalna, dla materiału do konstrukcji detektorów promieniowania X i gamma. Recenzent z uznaniem przyznaje, że doktorantka potrafiła wyekstrahować spośród wielu metod badawczych półprzewodników, realne do wykonania w jej przypadku metody eksperymentalne prowadzące do charakteryzacji powstających w procesie wzrostu kryształów defektów i ich wpływu na fizyczne własności badanych półprzewodników pod kątem ich zastosowania jako detektory promieniowania X i gamma.

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 naukowych i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pani magister inżynier Anety Wardak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam ponadto, biorąc pod uwagę przedstawione w recenzji argumenty, w szczególności ważność podjętej tematyki, wartościowość uzyskanych wyników badań oraz publikacje wyników uzyskanych w ramach niniejszej pracy w liczących się w danej dziedzinie czasopismach naukowych i inne publikacje naukowe doktorantki, że praca doktorska Pani mgr inż. Anety Wardak zasługuje na wyróżnienie.

Toruń, 20.X.2021

Franciszek Firszt