

Warszawa, dn. 6 listopada 2021 r.

Prof. dr hab. inż. Anna Piotrowska
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anety Wardak pod tytułem
„Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach
CdMnTe i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anety Wardak pt. „Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe” dotyczy charakteryzacji defektów w kryształach związków półprzewodnikowych na bazie CdTe pod kątem ich zastosowania w technologii niechłodzonych detektorów promieniowania X i gamma. Głównym celem przeprowadzonych badań było ustalenie korelacji pomiędzy defektami powstającymi w procesach wzrostu i obróbki termicznej, wprowadzanymi intencjonalnie lub powstającymi w sposób niepożądany, a własnościami decydującymi o przydatności wytwarzanych materiałów w detektorach – elektrycznymi (wysoka rezystywność, $\rho > 10^9 \Omega \text{ cm}$) i transportowymi (wysoka ruchliwość i czas życia nośników, $\mu\tau \geq 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$). W tym miejscu należy podkreślić, że tematyka rozprawy jest aktualna i ważna, a jej wyniki mają duży potencjał aplikacyjny.

Przedmiotem badań były kryształy o składzie chemicznym $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ oraz $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_{0.99}\text{Se}_{0.01}$ przy czym zdecydowanie najszerszy zakres prac technologicznych dotyczył kryształów $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$. Modyfikacja procesów krystalizacji i obróbki termicznej polegała na wprowadzaniu do wytopu nadmiarowego kadmu lub telluru, domieszkowania – wanadem, indem lub chlorem a także długotrwałym wysokotemperaturowym wygrzewaniu w parach kadmu lub telluru.

Charakteryzacja materiałów obejmowała pomiary rezystywności i parametru $\mu\tau$, charakterystyk prądowo-napięciowych, określania wewnętrznego pola elektrycznego w oparciu o elektrooptyczny efekt Pockelsa, badania mikrostruktury technikami mikroskopii IR i skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i katodoluminescencji CL, badania własności

optycznych metodą fotoluminescencji, określanie składu chemicznego metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną EDX, pomiaru naprężeń metodą dyfrakcji elektronów rozpraszanych wstecznie EBSD oraz wyznaczania orientacji kryształów metodą rentgenowskiej dyfrakcji w geometrii Lauego. Metody te stosowano wybiórczo, zależnie od analizowanych zjawisk.

Podstawę rozprawy stanowi zbiór czterech publikacji (D1 - D4) w których mgr inż. Aneta Wardak jest pierwszym autorem.

D1. "Internal electric field in (Cd, Mn)Te and (Cd, Mg)Te studied by the Pockles effect"

D2. "Electric field distribution around cadmium and tellurium inclusions within CdTe-based compounds"

D3. "The 1.1, 0.8 and 0.55-0.60 eV deep bands in detector-grade CdMnTe studied by photoluminescence spectroscopy";

D4. "Stress caused by Cd and Te inclusions in CdMnTe crystals and their impact on charge carrier transport."

Dwie pierwsze prace z tego zbioru opublikowane zostały w Journal of Crystal Growth (2019, 2020, IF = 1.797), następne w kolejności w Journal of Luminescence (2021, IF = 3.599) i Journal of Alloys and Compounds (2021, IF = 4.65). W uzupełnieniu podano również wykaz pozostałych publikacji naukowych doktorantki w dziedzinie (4 pozycje).

Integralnym elementem rozprawy jest umieszczony na wstępie obszerny, blisko 60-stronnicowy autoreferat zawierający uzasadnienie prowadzonych badań, opis materiałów będących przedmiotem badań, zastosowanej metodyki badawczej oraz wyniki badań i wnioski.

W zakończeniu rozprawy podano wykaz liczącej 89 pozycji bibliografii.

Pierwsza publikacja, oznaczona jako D1 przedstawia badania porównawcze rezystywności i wewnętrznego pola elektrycznego w kryształach $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ domieszkowanych wanadem ($3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) i $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ domieszkowanych indem ($1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). W obydwu zaobserwowano niejednorodności rozkładu rezystywności na płytce, przy czym w $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{V}$ niejednorodności występowały tylko w obszarze bliskim krawędzi gdzie rezystywność $\rho \sim 3\text{-}4.5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$, zaś pozostały obszar charakteryzował się rezystywnością $\rho \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$. W materiale tym zaobserwowano ponadto jednorodnie rozłożone wytrącenia Te o rozmiarze charakterystycznym $< 2 \mu\text{m}$ i gęstości $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ oraz wzrost wewnętrznego pola elektrycznego w obszarze przy katodzie (efekt prostowania na międzypowierzchni metal/półprzewodnik). Z kolei $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}:\text{In}$ charakteryzował się dużo

większą niejednorodnością rezystywności – w obszarze centralnym $\rho = 3-3.9 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ zaś przy brzegach $\rho \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$. Jednocześnie, materiał ten wykazywał silne tendencje do tworzenia zbliźniaczeń najprawdopodobniej spowodowane segregacją magnezu w matrycy CdTe. Obserwowane granice ziaren i bliźniaków stanowią istotną barierę dla transportu nośników ładunku i w konsekwencji dotychczasowe procesy krystalizacji $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ wymagają znaczącej poprawy.

Praca D2 i razem z pracą D4 dotyczą charakteryzacji wydzieleni kadmowych i tellurowych w kryształach $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_{0.99}\text{Se}_{0.01}$ i $\text{Cd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ wytwarzanych w procesach stosujących nadmiar jednego ze składników, odpowiednio Cd lub Te. Dla porównania niektóre z kryształów $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ i $\text{Cd}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ hodowano z roztworów stechiometrycznych. Stosowanie nadmiaru telluru w procesie wzrostu kryształów jest częstym rozwiązaniem z uwagi na spodziewany wzrost rezystywności materiału towarzyszący powstawaniu głębokiego poziomu donorowego $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$. Stosowanie nadmiaru Cd w procesie otrzymywania kryształów miało na celu zredukowanie ilości wakansji Cd, odgrywających rolę akceptora. Do najważniejszych wyników tej części rozprawy należy wykazanie, że defekty związane z wydzieleniami kadmu, a mające postać sześcioramiennej gwiazdy składają się z tellurowego rdzenia od którego odchodzi sześć ramion będących pęknięciami materiału w trzech płaszczyznach łatwej łupliwości typu $\{110\}$. Defekty tego typu stanowią fizyczną barierę dla transportu nośników ładunku i są dyskwalifikujące dla zastosowań w detektorach. Odmienna sytuacja zachodzi w przypadku wydzieleni tellurowych – mają one kształt okrągły, występują zarówno w środku jak i na granicach ziaren i powodują powstawanie naprężeń w otaczającym materiale. Maximum naprężenia jest zlokalizowane w środku wydzielenia a naprężony obszar ma wielkość znacznie większą niż samo wydzielenie. Nie obserwowano natomiast w tych obszarach destrukcyjnych pęknięć. Ważnym wynikiem było stwierdzenie, iż wartość parametru $\mu\tau$ w kryształach $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ hodowanych w nadmiarze telluru osiąga poziom $2.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, podczas gdy w kryształach wytwarzanych w nadmiarze kadmu $\mu\tau = 5.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$, a więc poniżej dopuszczalnego poziomu dla zastosowań detektorowych.

Przedmiotem badań pracy D3 były defekty punktowe w $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$, a jej zasadniczym celem określenie wpływu warunków wytwarzania kryształów na ich strukturę elektroniczną i własności elektryczne. Badania dotyczyły zarówno kryształów niedomieszkowanych jak i domieszkowanych (V, In, Cl); procesy wzrostu prowadzono alternatywnie – w nadmiarze Cd lub Te, a procesy obróbki termicznej alternatywnie – w parach Cd lub Te lub też sekwencyjnie w parach Cd a następnie w parach Te. Charakteryzacja materiałów obejmowała pomiary fotoluminescencji w zakresie widmowym 0.4 -1.75 eV w temperaturze 5 K oraz pomiary rezystywności. Szczególne znaczenie miała

identyfikacja defektów będących głębokimi poziomami ujawniającymi się w trzech obszarach widm luminescencji, ok. 0.8 eV, 1.1 eV i 0.55 - 0.60 eV. Pierwszy z defektów, występujący w kryształach wytwarzanych w nadmiarze telluru, a także w kryształach wytwarzanych w nadmiarze kadmu a wygrzewanych w parach Te, wiązany jest z powstaniem głębokiego donoru typu $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ którego obecność ma kapitalne znaczenie dla otrzymania materiału wysokooporowego. Bazując na modelu głębokiego poziomu donorowego $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ można optymalizować proces wprowadzając obok defektu $\text{Te}_{\text{Cd}}^{2+}$ dodatkową płytką domieszkę donorową kompensującą pozostałe defekty akceptorowe, głównie V_{Cd} . W ten sposób otrzymano kryształy $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}:\text{In}$ o rezystywności $7.0 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$. Wykorzystanie powyższej metodyki wymaga dużego wyczucia bowiem głęboki donor jest jednocześnie głęboka pułapka co może niekorzystnie wpływać na wartość parametru $\mu\tau$. Luminescencję w obszarze ok. 1.1 eV wiązano z występowaniem wydzieleń telluru, zaś tę w pasmie 0.55 – 0.60 eV z wakansjami kadmowymi. Obydwa defekty są niepożądane dla zastosowań materiału w detektorach.

Reasumując, prace badawcze opisane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Anety Wardak przyniosły szereg bardzo ciekawych i wartościowych rezultatów. W zawartych w publikacjach oświadczeniach „CRediT authorship contribution statement” rolę doktorantki określono jako „Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft”. Oświadczenia zawarte treści autoreferatu doprecyzowują, które z badań były wykonywane samodzielnie, by wymienić pomiary oporności właściwej, parametru $\mu\tau$ i charakterystyk I-V, badania mikroskopowe IRM, pomiary wewnętrznego pola elektrycznego oraz pomiary fotoluminescencji. W tym miejscu należy podkreślić, że doktorantka samodzielnie zaprojektowała, zbudowała i przetestowała wykorzystywany w pomiarach wewnętrznego elektrycznego układ do obrazowania i profilowanie pockelsowskiego, co jest jej niewątpliwym osiągnięciem. Obserwacje SEM oraz badania z użyciem technik EDX, EBSD XRD-L, CL prowadzone były we współpracy z badaczami z IF PAN i PW.

Autoreferat w istotny sposób porządkuje otrzymane wyniki. W tym kontekście niedosyt budzi przedstawiony w p. 3.1.1. „Metoda Bridgmana” opis procesów technologicznych (bez uzasadnienia stosowanych modyfikacji). Z kolei zawartość części zatytułowanej „Charakterystyka badanych materiałów (p. 3.1 i 3.1.1) jest fragmentaryczna i powierzchowna, odległa od oczekiwanej. W przyszłości, warto by takie zestawienie powstało.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anety Wardak pt. „Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe” spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.