

Warszawa, 15 listopada 2007 r.

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
02-668 Warszawa
Al. Lotników 32/46

Recenzja rozprawy doktorskiej magister Ewy Przeździeckiej
zatytułowanej:

"Własności optyczne i elektryczne ZnO typu p
otrzymanego metodą utleniania ZnTe"

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska magister Ewy Przeździeckiej wykonana została pod kierunkiem profesora dr hab. Jacka Kossuta. Praca ta dotyczy metod otrzymania ZnO typu p. Autorka opracowała metody otrzymywania takich warstw poprzez utlenianie (głównie ZnTe).

Praca zaczyna się od krótkiego sformułowania jej przedmiotu i celów. Autorka podaje też spis prac z jej udziałem (opublikowanych lub przyjętych do druku) z zakresu tematyki doktoratu. Ta lista robi duże wrażenie. Zawiera ona 10 prac w czołowych periodykach naukowych, takich jak Physical Review B, Thin Solid Film, Physica Status Solidi, Solid State Communications, Semiconductor Science and Technology, itp... Pani Przeździecka jest pierwszą autorką w 6 tych pracach.

Zanim przystąpię do szczegółowej analizy rozprawy chciałbym podkreślić jej nowatorski charakter. ZnO uważany jest za perspektywiczny materiał optoelektroniczny do krótkofalowych źródeł światła mogący w przyszłości konkurować z azotkiem galu i jego stopami z indem i glinem. Ponadto jest również potencjalnym materiałem spintronicznym po

domieszkowaniu jonami metali przejściowych. Warunkiem obu zastosowań jest opracowanie metod domieszkowania ZnO na typ p. Problem ten badany jest intensywnie w wielu laboratoriach na świecie, a pomimo to nadal nie jest rozwiązany. W tym kontekście wyniki doktorantki uważam za niezwykle ważne.

Praca magister Ewy Przeździeckiej składa się z ośmiu zasadniczych części dotyczących:

- 1) opisu metod otrzymywania tlenku cynku metodą termicznego utleniania materiałów wyjściowych,
- 2) opisu metod eksperymentalnych użytych w rozprawie,
- 3) omówienia struktury krystalicznej warstw ZnO otrzymanych w wyniku utlenienia,
- 4) badania składu chemicznego oraz badania mikroskopowego warstw ZnO,
- 5) omówienia własności elektrycznych warstw ZnO,
- 6) omówienia własności optycznych ZnO,
- 7) i 8) omówienia otrzymywania i własności fizycznych warstw ZnMnO.

Praca zakończona jest podsumowaniem oraz dodatkiem charakteryzującym homozłącze ZnO. Moim zdaniem każda z tych części zawiera interesujący materiał badawczy i jego obszerną analizę.

W rozdziale pierwszym rozprawy autorka omawia otrzymywanie ZnO metodą termicznego utleniania różnych materiałów wyjściowych. Użyto warstw MBE ZnTe, ZnMnTe i Zn oraz warstw Zn_3N_2 i Zn_4Sb_3 otrzymywanych w Instytucie Technologii Elektronowej metodą rozpylania katodowego. Opisane są obie użyte technologie oraz użyty piec do utleniania warstw. Następnie autorka omawia możliwe strategie otrzymania ZnO typu p i analizuje

dotychczasowe wyniki raportowane przez inne grupy badawcze. Ta część tekstu jest bogato dokumentowana literaturą – w sumie podane są 73 odnośniki do prac innych autorów.

„Najistotniejsze” zdaniem autorki układy pomiarowe wykorzystane w pracy opisane są w rozdziale drugim.

Najważniejsze informacje zawarte są w rozdziałach 3 do 6. W rozdziale trzecim autorka opisuje wyniki badań strukturalnych otrzymanych warstw ZnO. Ten rozdział zaczyna się od bardzo interesującej dyskusji doboru podłoża do epitaksji ZnTe aby otrzymana warstwa była o strukturze wurcytu. Następnie przedstawione są wyniki badań dyfrakcyjnych warstw ZnO powstałych z utlenienia cynku, azotku cynku i warstw Zn-Sb.

Następny rozdział zawiera analizę składu chemicznego (pomiary SIMS) otrzymanych warstw, oraz wyniki badań topografii powierzchni (pomiary AFM) i struktury rosnących warstw (pomiary SEM). Do najistotniejszych wyników zaliczam tu analizę profilu domieszek w warstwach ZnO powstałych z utlenienia ZnTe wzrastanego na podłożu GaAs. Autorka wykazała, że arsen i gal dyfundują do ZnO w bardzo różny sposób. Brak dalekozasięgowej dyfuzji galu umożliwia otrzymanie p-typu ZnO w wyniku silnego domieszkowania szybko dyfundującym arsenem.

Najważniejsze wyniki zawarte są w rozdziale piątym rozprawy. Autorka demonstruje osiągnięcie domieszkowania na typ p otrzymanych warstw. Osiągnięte koncentracje dziur w warstwach domieszkowanych azotem i arsenem są wystarczające dla wielu potencjalnych zastosowań. W części 5.4 autorka zwraca uwagę na poważny problem dotyczący stabilności

domieszkowania warstw p-typu. Rozdział ten kończy się niezwykle ważną analizą skuteczności różnych metod otrzymywania warstw ZnO p-typu.

Najobszerniejszą częścią rozprawy jest rozdział szósty, w którym autorka omawia widma transmisji i fotoluminescencji otrzymanych warstw. Analiza części „przykrawędziowej” widma PL utrudniona jest brakiem jednoznacznej interpretacji widm ekscytonowych w dostępnej literaturze. Omawiając uzyskane wyniki autorka zwraca uwagę na brak jednoznacznego określenia parametrów a i b we wzorze Haynesa, co uniemożliwia proste wyznaczanie energii jonizacji akceptorów z wyznaczonych energii wiązania obserwowanych ekscytonów. Uniemożliwia to dokładniejszą analizę wyników pomiarów temperaturowych widm PL. Z wyznaczonej energii deaktywacji świecenia (około 12-15 meV) ekscytonu na neutralnym akceptorze trudno jest wyznaczyć energię jonizacji akceptora.

Mam drobną uwagę krytyczną dotyczącą analizy przedstawionej na rysunku 6.20. Z widma PL pokazanego na rysunku 6.19 wynika, że PL zmienia charakter z rekombinacji ekscytonów związanych na neutralnym akceptorze i donorze na rekombinację swobodnych ekscytonów (dla większych temperatur). Fakt ten powinien być wzięty pod uwagę przy dopasowaniu wyników eksperymentalnych.

Zagadkowym wynikiem tej rozprawy jest dominacja piku PL dla energii około 3.35 eV dla każdej badanej warstwy bez względu na typ wprowadzanej domieszki akceptorowej.

Rozdziały siódmy i ósmy zawierają opis metody otrzymywania p-typu warstw ZnMnO i charakteryzację ich własności fizycznych. Badania te motywowane były propozycją profesora

T. Dietla przedstawioną na rysunku 7.1 rozprawy. Pomimo wytworzenia ZnMnO typu p nie zaobserwowano własności ferromagnetycznych otrzymanych warstw. Być może za niska była koncentracja manganu (lub dziur) w badanych warstwach, lub też model nie przewidywał zmiany walencyjności domieszki manganu, tak jak zaobserwowano dla GaN. W tym drugim przypadku istotna jest obserwacja autorki, że domieszkowanie manganem obniża koncentrację dziur w badanych warstwach.

W części 8.5 autorka przedstawia wyniki pomiarów magneto-luminescencji warstw ZnMnO i ich analizę. Jest to jedyny punkt tej wyśmienitej rozprawy doktorskiej do którego mam zastrzeżenia merytoryczne. Badania wykonano na ekscytonie związanym (albo na neutralnym donorze albo akceptorze – brak jednoznacznej interpretacji badanej PL w literaturze), a użyty opis dotyczy rozszczepienia w polu magnetycznym ekscytonu swobodnego. Ekscytony związane są trójcząstkowymi stanami wzbudzonymi domieszki ze spinami dwóch cząstek tego samego typu ustawionymi antyrównolegle. Tym samym dla ekscytonu związanego wkład do rozszczepienia pochodzi wyłącznie od dziury (ekscyton związany na neutralnym donorze) lub elektronu (dla ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze). Zastosowana analiza dla wyników pokazanych na przykład na rysunku 8.6 nie jest więc prawidłowa!

Jak już pisałem, uzyskane wyniki zostały już opublikowane w dziesięciu artykułach. Ten fakt ułatwia recenzentowi rozprawy stwierdzenie, że uzyskane w rozprawie wyniki są bardzo wartościowe. Chciałbym także podkreślić ważny charakter aplikacyjny tej rozprawy. Praca zawiera kluczowe dla przyszłych zastosowań receptury otrzymywania p-typu ZnO.

Praca napisana jest bardzo starannie. Dostrzegłem w niej tylko kilka usterek językowych, typu feero zamiast ferro (str. 97), elektroy (str. 73) zamiast elektrony, tempearturwo zamiast

temperaturowo (str. 87), MnO_4 zamiast Mn_3O_4 , (str. 109), czy też w pisowni nazwiska – „Brioullen” zamiast Brillouin (str. 117).

Konkludując uważam, że rozprawa doktorska magister Ewy Przeździeckiej spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim. Tym samym wnioskuję o dopuszczenie doktorantki do publicznej obrony tej rozprawy oraz, biorąc pod uwagę znaczenie uzyskanych wyników, o wyróżnienie tej rozprawy.

Prof. dr hab. Marek Godlewski

