

Doc. dr hab. Piotr Perlin, Instytut  
Wysokich Ciśnień PAN, Ul. Sokołowska  
29/37 01-142 Warszawa

Warszawa, 18 grudnia 2007

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani magister Ewy Przeździeckiej, zatytułowanej:  
„Własności optyczne i elektryczne ZnO typu p otrzymanego metodą utleniania ZnTe.**

### **Wstęp**

Rozprawa doktorska Pani Ewy Przeździeckiej dotyczy wytwarzania i charakteryzacji warstw tlenku cynku o przewodnictwie dziurowym. Tlenek cynku jest obiecującym materiałem półprzewodnikowym, o przerwie energetycznej leżącej w obszarze bliskiego ultrafioletu, silnej jonowości i wybitnie wysokich energiach wiązania ekscytonów. Te wszystkie cechy czynią go interesującym materiałem o potencjalnie szerokich zastosowaniach w optoelektronice. ZnO może stać się w przyszłości konkurentem azotku galu, szczególnie w zastosowaniach dla emiterów światła. Warunkiem *sine qua non* rozwoju technologii tlenku cynku jest uzyskanie przewodnictwa dziurowego, umożliwiającego konstrukcję diod elektroluminescencyjnych i laserowych. Jak w wielu innych materiałach, o szerokiej przerwie energetycznej, problem ten nie jest prosty do rozwiązania ze względu na wysokie energie jonizacji akceptorów i procesy autokompensacji. Z tego względu zamiar tej pracy wydaje mi się ambitny i bardzo atrakcyjny. Rozprawa skupia się na utlenianiu warstw zawierających cynk, jako podstawowej metodzie syntezy tego związku. Proces ten z jednej strony dość prosty technicznie, z drugiej umożliwia stosunkowo łatwe domieszkowanie uzyskanego materiału akceptorami. Dodatkowo istnieje znaczna elastyczność wyboru materiału początkowego, od tellurku cynku zaczynając na cynku metalicznym kończąc. Ewidentną wadą metody jest to, że utlenianie prowadzi przeważnie do powstania warstw polikrystalicznych, co limituje możliwe aplikacje tych warstw.

### **Omówienie pracy**

Rozprawa składa się z 8 części i krótkiego dodatku opisującego sposób wytwarzania i charakterystyki diody elektroluminescencyjnej na ZnO.

W części pierwszej Rozprawy, autorka opisuje metody syntezy ZnO poprzez procesy termicznego utleniania. Opisanym jest 5 podstawowych systemów: ZnTe, cynk metaliczny, ZnMnTe, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. Wybór struktur wyjściowych uzasadniony jest zarówno dostępnością danych materiałów w IF PAN, jak i późniejszą funkcjonalnością widzianą w kontekście domieszkowania materiału akceptorami. Autorka omawia również metody nanoszenia tych warstw w tym: „sputtering” i epitaksję z wiązek molekularnych (MBE). Krótko opisana jest

konstrukcja pieca halogenowego do termicznego utleniania. Autorka kończy tę część, omawiając strategię i możliwości domieszkowania ZnO na typ p.

W części drugiej Rozprawy autorka omawia metody charakteryzacji warstw: fotoluminescencję i efekt Halla. W przypadku efektu Halla, autorka skupia się raczej na modelowym opisie pomiarów w geometrii Van der Pauw'a, niż na aspektach praktycznych tych pomiarów.

W części trzeciej, omówiona jest struktura krystaliczna ZnO oraz podane są wyniki charakteryzacji strukturalnej warstw otrzymanych w procesie utleniania. Wyniki te otrzymano przy pomocy dyfrakcji promieni rentgena. Charakteryzowane są warstwy o różnym stopniu polikrystaliczności i zorientowania.

W części czwartej opisana jest charakteryzacja składu warstw metodą spektroskopii wtórnych jonów (SIMS). Zbadane są profile głębokie składu na wszystkich uzyskanych warstwach. W dalszej części tego rozdziału prezentowane są wyniki badań warstw przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM).

Część piąta, opisuje elektryczne właściwości warstw ZnO silnie domieszkowanych akceptorami (N, As, Sb) i wykazujących przewodnictwo typu-p.

Część szósta jest poświęcona badaniom widm fotoluminescencji warstw ZnO-p. Opisana jest struktura ekscytonowa emisji. Autorka przyporządkowuje piki emisji poszczególnym akceptorom.

Część siódma pracy jest poświęcona badaniom warstw ZnO z wprowadzoną magnetyczną domieszką manganu. Ta część pracy motywowana jest chęcią uzyskania materiału wykazującego ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej.

## **Uwagi ogólne do Rozprawy**

Praca Pani magister Ewy Przeździeckiej jest próbą systematyzacji wiedzy na temat termicznego utleniania warstw zawierających cynk, w celu wytworzenia półprzewodnikowego tlenku cynku o przewodnictwie dziurowym. Praca ta powstała w wyniku współpracy pomiędzy Instytutem Fizyki PAN, gdzie wytwarzano warstwy ZnTe metodą MBE, oraz przeprowadzono część pomiarów charakteryzujących, i Instytutem Technologii Elektronowej, gdzie prowadzono same procesy wygrzewania.

Prace opisane w Rozprawie łączą badania technologiczne związane z wytwarzaniem warstw, z szeroko rozumianą charakteryzacją materiału. Wartą wyróżnienia stroną pracy są szczegółowe badania materiałowe otrzymanych warstw. Zastosowano metody dyfrakcji rentgenowskiej i badania składu chemicznego metodą SIMS. Proces utleniania termicznego, przeprowadzany w urządzeniu RTP (Rapid Thermal Processing) jest prawdopodobnie najprostszą metodą wytworzenia tlenku cynku. Wadą tej metody jest polikrystaliczność końcowych warstw otrzymanego półprzewodnika. Tylko w przypadku warstw ZnTe na GaN dane eksperymentalne mogą sugerować monokrystaliczność (lub silne zorientowanie) warstwy. Nasuwa się w tym momencie zasadnicze pytanie, czy warstwy polikrystaliczne mogą mieć zastosowania w przyrządach optoelektronicznych, elektronicznych lub spintronicznych, a jeśli tak to w jakich? Jaki jest wpływ istniejących granic ziaren na własności optyczne i elektryczne warstw. Ten problem nie doczekał się w Rozprawie komentarza.

Podstawowym celem pracy było badanie własności elektrycznych i optycznych warstw ZnO. Autorka wykazała możliwość otrzymania tlenku cynku typu p przy pomocy

domieszkowania azotem, arsenem i antymonem. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się dzięki domieszkowaniu arsenem. Jako główną metodę oceny koncentracji i typu nośników wybrano efekt Halla. Niestety, Rozprawa nie prezentuje zbyt wielu danych mogących pomóc czytelnikowi w oszacowaniu dokładności metody. Struktury cienkowarstwowe badane w tej pracy są skomplikowanym układem z punktu widzenia transportu nośników. Autorka nie podaje argumentów za tym, że transport w tych strukturach odbywa się wyłącznie w jednej warstwie, i że na pewno jest jednonośnikowy. Jaka jest energia aktywacji przewodnictwa? Czy wykonane zostały pomiary znaku termosiły? W końcu pozostaje sprawa kontaktów elektrycznych. Wiarygodność pomiarów Halla zależy od jakości kontaktów (nawet w metodzie czterokontaktowej). Jaka jest liniowość kontaktów i ich typowy opór? Brak jest bardziej szczegółowej (ilościowej) oceny czasowej trwałości typu p, co wydaje się być kluczowym problemem tego materiału. Nie mniej jednak uzyskane wyniki wydają się doskonałe i całkowicie porównywalne z poziomem światowym.

Charakteryzacja własności optycznych warstw ZnO-p jest najobszerniejszym rozdziałem pracy. Omówione są tam pomiary widm fotoluminescencji warstw ZnO domieszkowanych akceptorami. Identyfikowane były przejścia promieniste związane z akceptorami (N, As, Sb) w postaci ekscytonów związanych na akceptorach i przejść typu DAP. Wyznaczono energie jonizacji akceptorów i porównano je z danymi literaturowymi. Rozdział ten, długością znacznie przewyższający opis własności elektrycznych, zdradza słabość autorki do spektroskopii optycznej. Brakuje natomiast wykorzystania fotoluminescencji do charakteryzacji jednorodności domieszkowania na przykład metodą mapowania fotoluminescencji. Jaki jest rozkład akceptorów w obrębie ziaren polikrystalicznego materiału? Nie jest również jasne, czy widma fotoluminescencyjne potrafią dać nam informacje, z jakiego typu przewodnictwem warstwy mamy do czynienia, dziurowym, czy elektronowym. Tego typu dyskusja była na świecie długo prowadzona w kontekście GaN-p. W końcowej części rozprawy autorka przedstawia wyniki utleniania termicznego warstw ZnMnTe. Jak widać, na podstawie przekonujących wyników eksperymentów, trudno pogodzić równoczesną wysoką koncentracją dziur i manganu. Motywacją tej części pracy było otrzymanie związku ferromagnetycznego, wydaje się więc brakować oszacowania, na bazie modeli teoretycznych, wartości minimalnych koncentracji dziur i jonów magnetycznych, potrzebnych do ustanowienia tego typu oddziaływania. Interesujące są wyniki pomiarów magnetooptycznych wskazujących na niezwykle niskie wartości całek wymiany. Wynik ten jest niewątpliwie asumptem do bardziej intensywnych prac teoretycznych w tej dziedzinie.

Do najciekawszych wyników tej pracy należy analiza warstw utlenianych ZnTe na arsenku galu. Autorka, dzięki badaniom SIMS, przekonująco opisuje mechanizm wymuszonej utlenianiem dyfuzji As z podłoża do warstwy powstającego ZnO. Podobnego typu, indukowane tlenem, procesy dyfuzji, były obserwowane i wykorzystywane w znanej technologii „quantum well intermixing”, używanej w procesie produkcji wysokiej klasy laserów półprzewodnikowych. Dodatkowo badania autorki wykazują niską energię aktywacji akceptora arsenowego, potwierdzając tym hipotezę tworzenia kompleksów As-V<sub>Zn</sub>. Warto tutaj podkreślić wysoką jakość warstw ZnO:As. Koncentracja dziur znacznie powyżej 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> jest wynikiem bardzo dobrej klasy.

## Uwagi szczegółowe

Mimo że praca jest starannie zredagowana, trzeba zwrócić uwagę na kilka drobnych błędów i niejasności:

Str. 12 – gaz nośny nie jest chyba dobrym pojęciem w przypadku RTP. Może raczej gaz procesowy?

Str. 12- rysunek 1.3 powinien być spolszczony

Str. 12 – profil czasowy wygrzewania byłby użyteczną informacją

Str. 42 – na rysunku 4.1 (poza pierwszymi dwoma) brakuje informacji o koncentracji Te

Str. 52 – Tabela 4.1, szorstkość powierzchni na poziomie 0. 5  $\mu\text{m}$  – szokująco duża i niedostatecznie skomentowana

Str. 55 Nie jest jasne, co autorka ma na myśli mówiąc o kontaktach liniowych?

Str. 55 Co to jest ulepszona metoda oczyszczania komory?

Str. 56 Tabela 5.1 nie wiadomo, co różni próbki wymienione w 2 i 3 wierszu

Str. 80 Rysunek 6.13 nie pokazuje widm!

Str. 80 i inne . Czy identyfikacja przejść donor- akceptor jest poparta pomiarami dodatkowymi (czas życia, zależność od intensywności pobudzenia)?

## Podsumowanie

Rozprawa doktorska pani Ewy Przeździeckiej opisuje szeroko zakrojone i starannie przeprowadzone badania tlenku cynku – materiału o dużej wadze dla nowoczesnej optoelektroniki. Badania te zostały opisane w 10 oryginalnych publikacjach w czasopismach międzynarodowych (z tego w 6 publikacjach pani Przeździecka jest pierwszym autorem). Świadczy to dobrze o wadze i aktualności badań. Rozprawa jest napisana jasno i może być używana jako świetna referencja dla osób zajmujących się problemem ZnO typu p. Badania do tej pracy zostały wykonane zarówno w Instytucie Fizyki PAN jak i w Instytucie Technologii Elektronicznej, co dobrze świadczy o zdolności pani Przeździeckiej do pracy w większych zespołach. Braki pracy, choć istnieją, nie mają wpływu na moją wysoką ocenę całości. Uważam, że przedstawiona tu rozprawa w pełni spełnia wymagania, stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym) i wnioskuje o dopuszczenie pani Ewy Przeździeckiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Piotr Perlin

