

Toruń, 29.I.2011

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

Recenzja

pracy doktorskiej pana magistra Pawła Skupińskiego pt:

**”Wpływ orientacji krystalograficznej zarodka na wzrost oraz morfologię kryształu ZnO”
wykonanej w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.**

Przedstawiona do oceny licząca 91 stron praca doktorska magistra Pawła Skupińskiego dotyczy technologii otrzymywania objętościowych kryształów tlenku cynku metodą wzrostu z fazy gazowej oraz badań wybranych własności fizycznych otrzymanych kryształów. Tlenek cynku stanowi bardzo ważny materiał półprzewodnikowy nie tylko ze względów poznawczych ale również jeśli chodzi o zastosowania praktyczne. Oprócz klasycznych zastosowań tlenku cynku (przemysł chemiczny, kryminalistyka, farmacja, kosmetyka, stomatologia), bardzo duże znaczenie praktyczne ZnO wynika z możliwości zastosowania go w wysokotemperaturowej optoelektronice i fotonice gdzie jest on jednym z najbardziej perspektywicznych półprzewodników. Tlenek cynku jest półprzewodnikiem z szeroką przerwą energetyczną równą 3,37 eV i łatwo jest go otrzymać jako niskooporowy półprzewodnik typu n. W postaci cienkich warstw polikrystalicznych, osadzanych głównie na szklach, jest stosowany jako materiał stanowiący przewodzące okna dla światła widzialnego oraz jako szerokopasmowy półprzewodnik typu „n” w ogniwach słonecznych. Jego właściwości piezoelektryczne pozwalają na zastosowanie tego materiału w systemach mikromechanicznych. Bardzo obiecujące zastosowania ZnO oferują nanotechnologie. W zależności od techniki otrzymywania tworzy on takie nanostruktury jak: nanodruły, nanopręty, nanopasy, nanorurki czy nanokwiaty. Powadzone są obecnie intensywne badania nad zastosowaniem nanomateriałów opartych o ZnO w czujnikach gazów, medycynie i spintronice. W technologii wydajnych źródeł światła białego ZnO jest uznawany jako potencjalnie bardziej efektywny od GaN emiter światła niebieskiego i ultrafioletu. Z przedstawionych powyżej powodów wybór przez autora obiektu badań był więc bardzo trafny, celowy i na czasie.

Główne cele pracy, jakie postawił sobie autor, są następujące:

1. wypracowanie optymalnych warunków ukierunkowanego wzrostu kryształów ZnO na zarodki,
2. wyjaśnienie anizotropii szybkości wzrostu kryształów ZnO otrzymywanych w atmosferze czystego wodoru w zależności od orientacji zarodka-podłoża oraz zbadanie wpływu domieszek takich jak Mn i Cl na w/w anizotropię,
3. zbadanie morfologii frontów krystalizacji,
4. opracowanie procedury przygotowania powierzchni podłoży ZnO do procesu nanoszenia warstw epitaksjalnych.

Obiekty badań oraz stosowana aparatura technologiczna i pomiarowa.

Praca doktorska magistra Pawła Skupińskiego jest pracą doświadczalną. Poświęcona jest otrzymywaniu objętościowych kryształów tlenku cynku metodą osadzania z fazy gazowej przy zastosowaniu transportu chemicznego używając wodoru jako nośnika. Stosowano dwie odmiany metody inicjacji wzrostu; wzrost na zorientowanych w wybrany sposób zarodkach oraz wzrost polegający na wzmacnianiu selektywnego wzrostu wzdłuż wybranych kierunków krystalograficznych na ziarnach powstałych w procesie spontanicznego zarodkowania poprzez dobór odpowiednich domieszek i składu chemicznego atmosfery w której narastał kryształ. W metodzie wzrostu na zorientowanych zarodkach stosowano podłoża polarne o orientacji $[0001]_{Zn}$, $[000\bar{1}]_O$ oraz niepolarne o orientacji $[1\bar{1}00]$. Dzięki temu można było zbadać wpływ niektórych czynników zewnętrznych na szybkości wzrostu stabilnego oraz morfologię poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych otrzymanych kryształów ZnO.

Otrzymane kryształy charakteryzowano metodami dyfrakcji promieni X, skaningowego mikroskopu elektronowego, dyfrakcji Lauego i trawienia chemicznego. Z pomiarów hallowskich wyznaczono koncentrację oraz ruchliwość nośników. Skład badano metodą SIMS a własności strukturalne kryształu na poziomie atomowym i jego powierzchni metodami transmisyjnego mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielczości i mikroskopu sił atomowych. Dla wybranych kryształów badano absorpcję w bliskiej podczerwieni, podatność magnetyczną oraz fotoluminescencję.

Na potrzeby pracy opanowano technologię syntezy wysokiej czystości tlenku cynku i przygotowania go jako materiału wsadowego do ampuley wzrostowej, technologię obróbki mechanicznej i chemicznej powierzchni próbek przygotowywanych do badań oraz jako zarodki. Niewątpliwym sukcesem autora jest opracowanie skutecznej metody przygotowania

z otrzymanych kryształów zarodzi i podłoży do procesu homoepitaksji, która została opatentowana.

Układ pracy oraz charakterystyka i ocena zawartości poszczególnych rozdziałów

Praca składa się ze wstępu, pięciu rozdziałów i spisu literatury zawierającego 87 pozycji. Krótki wstęp jest wprowadzeniem do tematu, autor formułuje tu cel pracy i zwięźle charakteryzuje jej zawartość. W rozdziale pierwszym omówiono podstawowe własności fizyczne i strukturę tlenku cynku oraz bardzo krótko zastosowania ZnO.

Rozdział drugi poświęcony jest metodom krystalizacji tlenku cynku. W rozdziale tym autor omawia trzy podstawowe metody otrzymywania objętościowych kryształów ZnO tj. metodę hydrotermalną, metodę wzrostu z fazy stopionej oraz metodę wzrostu z fazy gazowej. Przedyskutowano tu zalety i wady poszczególnych metod w odniesieniu do kryształów ZnO. Szczególną uwagę w tym rozdziale poświęcono metodzie wzrostu z fazy gazowej z zastosowaniem transportu chemicznego, którą to metodę autor stosował w pracy. Omówiono wzrost w systemach otwartych i zamkniętych oraz stosowane rodzaje nośników.

Ostatnim rozdziałem części teoretycznej pracy jest dość obszerny rozdział trzeci który autor zatytułował „Morfologia frontu krystalizacji”. Przedstawiono tu wpływ pola temperatury i koncentracji na front krystalizacji oraz szczegółowo przedyskutowano kryteria przesylenia strukturalnego. Omówiono podstawy teoretyczne stabilności morfologicznej frontu krystalizacji przy wzroście z fazy ciekłej i gazowej. Pokazano, że tzw. nowe kryterium przesylenia strukturalnego opracowane przez K. Graszę uwzględniające warunki występujące po obu stronach frontu krystalizacji daje wyniki spójne z tzw. liniową teorią stabilności morfologicznej W. W. Mullins'a i R. F. Sekerki. Rozdział ten kończy analiza modelowa warunków krystalizacji ZnO z fazy gazowej. Autor wykorzystał tutaj doświadczenia osób zajmujących się wcześniej otrzymywaniem kryształów oraz wyniki ich prac prowadzonych w Instytucie Fizyki PAN nad otrzymywaniem z fazy gazowej innych niż ZnO, związków grupy II-VI. Jest to, jak sam autor przyznaje, raczej analiza jakościowa niż ilościowa ale okazała się być bardzo użyteczna w projektowaniu, konstrukcji i udoskonalaniu aparatury do wzrostu kryształów ZnO. Sam spędziłem bardzo dużo czasu nad technologią otrzymywania kryształów i cienkich warstw związków II-VI i doskonale zdaje sobie sprawę jak ważne są takie detale jak sposób mocowania zarodka, profile temperatury czy sposób w jaki realizuje się przesuwanie frontu krystalizacji w strefie grzejnej. Nie bez znaczenia jest fakt, że wielu podstawowych parametrów procesu technologicznego nie możemy zmierzyć, jak np. rzeczywistego rozkładu temperatury w próbce czy ciśnienia par poszczególnych elementów.

Stąd dobranie najlepszych warunków krystalizacji jest raczej sztuką opartą o wieloletnią praktykę, niż problemem który można rozwiązać na drodze czysto teoretycznej.

Drugą połową pracy jest część eksperymentalna zawarta o obszernym rozdziale czwartym. Autor omawia tu szczegółowo stosowaną w pracy aparaturę technologiczną do wzrostu kryształów z fazy gazowej metodą transportu chemicznego przy zastosowaniu wodoru jako czynnika transportującego. Wspomina też o stosowanej wcześniej w IF PAN w Warszawie metodzie z użyciem węgla jako czynnika transportującego. Autor przedstawia dokładny schemat urządzenia do wzrostu kryształów ZnO, jak również opis i schemat aparatury do syntezy materiału wyjściowego ZnO o czystości lepszej niż 99,99%. Zawarto tu także dokładny opis przygotowania materiału wsadowego oraz sposób przygotowania ampuł i zarodka. Są to bardzo ważne elementy mające zasadniczy wpływ na proces krystalizacji i jakość otrzymywanych kryształów.

Podrozdział 4.3 dotyczy kryształów otrzymywanych na zarodkach w atmosferze czystego wodoru. W sposób doświadczalny metodą skończonej ilości czasochłonnych prób wybrano optymalne warunki ukierunkowanego wzrostu na zarodkach w postaci płytek wyciętych prostopadle do kierunków $[0001]_{Zn}$, $[000\bar{1}]_O$ oraz $[1\bar{1}00]$. Stwierdzono, że otrzymywane kryształy utrzymują kierunek krystalograficzny zarodki do pewnej skończonej odległości od zarodki, natomiast później w miarę oddalania się od zarodki obserwuje się coraz większą ilość ziaren o orientacji coraz bardziej odmiennej od pierwotnego kierunku. Wyniki eksperymentalne pokazały, że najlepszym podłożem jest zarodek o orientacji $[0001]_{Zn}$, dla których otrzymano monokrystaliczny wzrost z zachowaniem początkowej orientacji do odległości 17 mm od podłoża. W przypadku orientacji $[000\bar{1}]_O$ rezultat był najgorszy, niezakończony wzrost pojedynczego ziarna udało się utrzymać na odległości zaledwie 2 mm. Dla kierunku niepolarnego $[1\bar{1}00]$ wynik był pośredni, polikrystaliczne wytracenia pojawiały się na odległości 6 mm od zarodki. Eksperymenty z jednoczesnym umieszczeniem w ampule równoległe dwóch zarodki o orientacjach polarnych $[0001]_{Zn}$, $[000\bar{1}]_O$ pokazały, że w podobnych warunkach procesu wzrostu prawie zawsze kryształ który wyrastał na zarodki $[0001]_{Zn}$, zarastał ziarno o początkowej polarności $[000\bar{1}]_O$. Utrzymanie orientacji w różnych punktach przekroju poprzecznego kryształu potwierdzają obrazy dyfrakcyjne Lauego. Otrzymane metodą trawienia chemicznego gęstości dyslokacji rzędu kilkudziesięciu na centymetr kwadratowy dla najlepszych fragmentów kryształów wskazują na bardzo wysoką jakość krystalograficzną. Metodami SIMS i dyspersji energii promieni X (EDX) stwierdzono

częściową dyfuzję manganu z podłoża do kryształów. Badania przy pomocy mikroskopu optycznego wykazały istnienie trzech podstawowych rodzajów mikro-defektów nazwanych płaskimi i sferycznymi pustkami oraz mikrorurkami o rozmiarach od kilkudziesięciu do około 200 mikronów.

Na zakończenie tego podrozdziału przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników eksperymentalnych biorąc pod uwagę własne doświadczenia oraz dane literaturowe i prace teoretyczne. Zwrócono uwagę na różnice szybkości wzrostu kryształów na początku i na końcu procesu krystalizacji i uszeregowano wartości maksymalnych szybkości wzrostu stabilnego dla poszczególnych badanych w pracy trzech kierunków krystalograficznych. Otrzymane wyniki są jakościowo zgodne z wynikami otrzymanymi w pracy [26] dla igieł i w pracy [68] dla kryształów otrzymywanych metodą hydrotermalną. Przedstawiona w pracy dyskusja otrzymanych rezultatów różnych szybkości wzrostu dla różnych orientacji w oparciu o teorię PBC rozszerzoną o mechanizm wzrostu uwzględniający molekuly wieloatomowe jako jednostki wzrostu oraz dyskusja mechanizmu powstawania mikro-defektów jest przekonywująca.

Kolejny podrozdział 4.4 poświęcony jest wzrostowi kryształów ZnO w atmosferze zawierającej wodór i wybrane domieszki takie jak Cu, V, Cl i Mn. Badano wzrost kryształów przy zarodkowaniu spontanicznym i na zarodki w atmosferze zawierającej H₂, Cl i Mn oraz przy zarodkowaniu spontanicznym w atmosferze zawierającej H₂ i Cl. Stwierdzono, że podczas wzrostu przy zarodkowaniu spontanicznym z obecnością domieszek Mn i Cl jednocześnie, kryształy najszybciej rosną w kierunku prostym do płaszczyzny $[000\bar{1}]_O$. Przy wzroście z zarodkowaniem spontanicznym w atmosferze wodoru i chloru kierunkiem najszybszego wzrostu był kierunek prosty do osi „c”. Zaobserwowano też, że przy zastosowaniu zarodki w obecności domieszek Mn i Cl jednocześnie, kryształ rosnący na zarodku $[000\bar{1}]_O$ dominował, natomiast na zarodki o polarności Zn wzrost był polikrystaliczny. Stwierdzono ponadto, że przy wzroście na zarodki w obecności domieszek Mn i Cl gęstość mikrodefektów była trzykrotnie większa niż przy wzroście na zarodki w atmosferze czystego wodoru. W dyskusji autor wyjaśnia, opierając się na rezultatach badań zależności od temperatury termodesorpcji atomów chloru na różnych powierzchniach ZnO zawartych w pracach [66] i [67], przyczynę powyższych zmian w szybkościach wzrostu, jako wynik różnej szybkości adsorpcji pierwiastków-domieszek na różnych płaszczyznach krystalograficznych. W dyskusji autor stwierdza, że zaadsorbowany na powierzchni (0001) chlor spowalnia wzrost kryształu w tym kierunku w porównaniu z szybkością wzrostu

w czystej atmosferze wodoru, co jest zgodne z wynikami pracy [78], gdzie badano wpływ chloru na rozkład kwasu mrówkowego na powierzchni kryształu ZnO. W kryształach z domieszką manganu stwierdzono wzrost stałych sieci z tym, że ten wzrost w kierunku osi „c” był znacznie większy niż w kierunku prostopadłym tzn, że stosunek c/a wzrastał. Większy wzrost stałej sieci w kierunku osi „c” świadczy o osłabieniu wiązań a to, w wyniku zmiany energii powierzchniowej związanej z poszczególnymi płaszczyznami prowadzi do zwiększenia szybkości wzrostu w tym kierunku. Rozciągnięcie kryształu ZnO wzdłuż osi „c” tłumaczy też wzrost ilości mikrodefektów jako wynik zmniejszenia energii potrzebnej do ich wytworzenia. Przedstawiony w dyskusji sposób interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych uzyskanych dla kryształów ZnO otrzymywanych w atmosferze zawierającej wodór i domieszki takie jak Cu, Cl i Mn jest spójny i przekonujący.

W podrozdziale 4.5 opisano wyniki wstępnych badań nad procesem wzrostu epitaksjalnego metodą ALD cienkich warstw ZnO na otrzymanych kryształach jako podłożach. Szczególną uwagę zwrócono na staranność i sposób przygotowania powierzchni podłoży do procesu epitaksji. Opracowana przez autora pracy oryginalna metoda przygotowania powierzchni uzyskała polski patent. Otrzymane warstwy epitaksjalne badano metodami AFM, XRD i SIMS.

Wyniki prac autora nad otrzymywaniem kryształów ZnO były prezentowane na trzech prestiżowych międzynarodowych konferencjach oraz opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (*J. Cryst. Growth, Phys. Stat. Sol. (b)* oraz *Acta Phys. Polon.*

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczyć należy:

1. Zainicjowanie nowej i jedynej w Polsce metody otrzymywania objętościowych kryształów tlenku cynku z fazy gazowej na zarodkach w stosunkowo niewysokich temperaturach w porównaniu z temperaturą topnienia ZnO. Pozwoliło to zastosować niezbyt drogie i nietrudne do wykonania ampule kwarcowe, z którym zresztą ZnO wchodzi w reakcje chemiczną.
2. Otrzymanie dobrej jakości kryształów ZnO, co wymagało niewątpliwie dużego wysiłku technologicznego związanego z budową i udoskonalaniem aparatury do samej krystalizacji jak i syntezy i przygotowania materiału wsadowego.
3. Zbadanie wpływu kierunków krystalograficznych w których wzrastał kryształ na szybkość i stabilność procesu wzrostu. Jednym z najważniejszych wyników tej części pracy jest ustalenie, że w środowisku wodoru, bez obecności domieszek, kierunek $(0001)_{Zn}$ jest optymalnym kierunkiem wzrostu, co ma zasadnicze znaczenie w procesie otrzymywania kryształów ZnO na zarodkach.

4. Zbadanie i wyjaśnienie wpływu pasywacji powierzchni przez chlor i kierunkowej anizotropii w zmianie stałych sieciowych spowodowanej przez domieszkę manganu na zmiany szybkości wzrostu kryształu w badanych kierunkach krystalograficznych w porównaniu ze wzrostem kryształów niedomieszkowanych w czystym wodorze.
5. Zaproponowanie wiarygodnego wyjaśnienia powstawania zaobserwowanych trzech rodzajów mikrodefektów.
6. Opracowanie i opatentowanie metody przygotowania powierzchni podłoża ZnO do procesu epitaksji oraz zbadanie wpływu wygrzewania położeń i warstw epitaksjalnych na jakość warstw ZnO otrzymanych metodą ALD.

Ocena strony redakcyjnej pracy:

W pracy autor nie ustrzegł się od pewnej ilości usterek natury językowej i technicznej które wymienione zostały poniżej:

1. Na stronie 3 w podziękowaniu zamiast „dziękuję dr hab. Wojciechowi Paszkowskiemu” powinno chyba być „dziękuję dr hab. Wojciechowi Paszkowiczowi”.
2. W rozdziale pierwszym podane są wartości twardości ale nie podano skali ani metody pomiaru. Liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej (str.8) podano jako wielkości bezwymiarowe.
3. W rozdziale pierwszym zamiast wyrażenia: „w literaturze raportuje się..” lepiej chyba użyć sformułowania np: „w literaturze donosi się...” lub „w literaturze podaje się...”.
4. str.11 wiersz 2, str. 16 wiersz 15, str.23 itd - zamiast „Z pośród” powinno być „Spośród”. Dalej wiersz 29 – zamiast „zarodzie na których wzrastane są kryształy..” lepiej chyba brzmi: „zarodzie na których wzrastały (lub wzrastają) kryształy..”
5. str. np. 25, 26 - zamiast „we wzrostach” „dla wzrostów” lepiej chyba powiedzieć: „w procesach wzrostu” , „dla procesów wzrostu” ,
6. str. 32, „na wzajem” pisze się razem, czyli jako „nawzajem” ,
7. str.34 - zamiast „w Instytucie PAN” powinno być „w Instytucie Fizyki PAN”
8. str.35 , wiersz 11 od dołu – zamiast „zastosowania profilu z grabem temperatury” powinno być „zastosowania profilu z garbem temperatury” ,
9. str. 57 – podpisy pod rysunkami 4.10 i 4.11 powinny być bardziej szczegółowe, aby dostatecznie wyjaśniały różnice pomiędzy tymi rysunkami.
10. str 50 autor pisze, że „we wnętrzu pustki wykryta została podwyższona koncentracja cynku”, postaje pytanie: podwyższona względem czego?,

11. str. 56 - nie rozumiem w jakiej notacji podana jest powierzchnia ($\overline{1220}$). Podpis pod rys. 4.23 – zamiast rzut płaszczyzny (*hkil*) powinno raczej być, że jest to rysunek w projekcji [*hkil*] lub rzut w płaszczyźnie (*hkil*),
12. str. 71 podpis rys. 4.40 zamiast „Termodesorpcja” powinno być „Termodesorpcja”,
13. str. 79 wiersz 2 od dołu – zamiast ” są to powtórzenia fononowych linii” powinno chyba być „są to powtórzenia fononowe linii”,

Wymienione powyżej usterki przeważnie natury technicznej nie wpływają na wartość merytoryczną i praktyczną pracy.

Konkluzja:

Mgr Paweł Skupiński w swojej pracy uzyskał szereg ciekawych i wartościowych wyników, dotyczących kontrolowanego wzrostu objętościowych kryształów ZnO, które stanowią znaczne rozszerzenie aktualnej wiedzy na temat technologii otrzymywania tego, ważnego dla mikroelektroniki, półprzewodnika. Autor włożył sporo wysiłku w analizę i interpretację otrzymanych eksperymentalnych wyników ale zdaje sobie jednak sprawę z szeregu stosowanych uproszczeń i z faktu, że przeprowadzona analiza jest głównie jakościowa. Nie jest to w żadnym przypadku zarzut, ponieważ, co chcę tu wyraźnie podkreślić, metody otrzymywania objętościowych kryształów ZnO należą do metod bardzo trudnych technologicznie. Główne trudności wynikają z wysokiej temperatury topnienia ZnO - 1975°C, rozkładu chemicznego materiału stopionego i dużej różnicy w ciśnieniach par cynku i tlenu, bardzo niskiego ciśnienia par ZnO w temperaturach poniżej temperatury topnienia oraz z faktu, że sam proces wzrostu odbywa się w wysokich temperaturach w atmosferze tlenu. Metody otrzymania objętościowych kryształów ZnO są bardzo czasochłonne i wymagają dużej pracowitości, cierpliwości i systematyczności.

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 pana magistra Pawła Skupińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam ponadto, że praca zasługuje na wyróżnienie.

Toruń, 8.II.2011

Franciszek Firszt
