



Prof. dr hab. Zbigniew R. Żytkiewicz
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Oddział ON-4 Spektroskopii Ciała Stałego
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46, Polska
TEL: (+48)(+22) 843 68 61; FAX: (+48)(+22) 847 52 23
E-MAIL : zytkie@ifpan.edu.pl; Web site: www.ifpan.edu.pl

Warszawa, 25 luty 2011

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pawła Skupińskiego zatytułowanej
Wpływ orientacji krystalograficznej zarodka na wzrost oraz morfologię
kryształu ZnO.

Ostatnia dekada to niezwykle szybki rozwój technologii krystalizacji szerokoprzerwowych materiałów półprzewodnikowych. Liderem w tej dziedzinie są obecnie azotki metali grupy III, ale prowadzone są bardzo intensywne badania nad głównym „konkurentem” azotków, którym jest ZnO. Szeroka przerwa energetyczna oraz wysoka energia wiązania ekscytonu powodują, że ZnO jest świetnym materiałem dla krótkofalowej optoelektroniki. Ponadto wydaje się, że otrzymanie podłoży ZnO może być nieco łatwiejsze niż objętościowa krystalizacja GaN. Wszystko to sprawia, iż ZnO uznawany jest za materiał przyszłości. Główną przeszkodą w jego szerokim stosowaniu są obecnie problemy z domieszkowaniem na typ p, ale jak uczy historia rozwoju azotków, badania materiałowe prowadzone bardzo intensywnie w laboratoriach akademickich i największych koncernów elektronicznych być może doprowadzą do pokonania tej bariery.

W przedstawionej mi do recenzji rozprawie doktorskiej mgr Paweł Skupiński zajmuje się analizą procesów zachodzących podczas wzrostu objętościowych kryształów ZnO techniką transportu chemicznego w fazie gazowej. Tematyka ta jest ważna i dobrze wpisuje się w nurt aktualnych badań naukowych prowadzonych w dziedzinach fizyki i technologii materiałów półprzewodnikowych.

Formalnie rozprawa podzielona jest na cztery części. W pierwszej z nich Autor skrótowo przedstawia podstawowe właściwości ZnO. Część druga poświęcona jest opisowi stanu wiedzy na temat stosowanych w różnych ośrodkach metod otrzymywania kryształów tlenku cynku: metodzie hydrotermalnej i technice Bridgmana. Główny nacisk położony jest jednak

na fizyko-chemiczne i techniczne aspekty metody transportu chemicznego w fazie gazowej. Autor kolejno omawia kryteria wyboru najlepszego nośnika, a także przedstawia doniesienia literaturowe na temat wzrostu ZnO w otwartych i zamkniętych układach wzrostowych. To solidne wprowadzenie czytelnika w zagadnienia dyskutowane w części doświadczalnej.

W Rozdziale 3 Autor poświęca aż trzy podrozdziały (3.2.1 – 3.2.3) teoretycznej analizie warunków stabilności frontu krystalizacji. Jest to zbiór rozważań zaczerpniętych z literatury przedmiotu i Autor nie wnosi do tej analizy nic nowego. Ponadto, rozważania te są całkowicie oderwane od dalszych części rozprawy, albo nie pokazano wyraźnie takiego związku. W mojej opinii, ta część rozprawy dla jej struktury jest zbędna. Dodatkowo, zawiera ona błędy merytoryczne: Autor tłumaczy zwrot „constitutional supercooling” jako „przechłodzenie strukturalne” choć powszechnie stosuje się znacznie trafniejsze tłumaczenie „przechłodzenie stężeniowe” (efekt związany jest z rozkładem stężenia substancji rozpuszczonej). Ponadto, wbrew temu co Autor pisze na str. 26, jest to typowe zjawisko występujące podczas wzrostu z roztworu, a nie z roztopu.

Zasadniczą dla rozprawy jest Część 4, w której Autor prezentuje i interpretuje wyniki swoich prac doświadczalnych. Rozpoczyna ją szczegółowy opis układu doświadczalnego i procedur przygotowania zarodki oraz materiałów źródłowych. W szczególności, omówiona jest koncepcja wykorzystywanego „płaszczka wodorowego”. Uważam, że to bardzo eleganckie rozwiązanie.

Opisana w Rozdziale 4.3 analiza wielkości ziaren ZnO otrzymanych w warunkach wodorowych na zarodkach o różnej orientacji pozwoliła Autorowi uszeregować prędkości wzrostu w poszczególnych kierunkach krystalograficznych. Pokazano, że kryształ najchętniej rośnie w kierunku [0001], wolniej w kierunku niepolarnym [1-100], zaś najwolniej w kierunku o polarności tlenowej [000-1]. Są to wyniki zgodne z otrzymanymi w innych ośrodkach przy użyciu wzrostu z fazy gazowej w atmosferze wodorowej. Do wytłumaczenia zaobserwowanej anizotropii prędkości wzrostu Autor wykorzystuje znaną od dawna teorię Periodic Bond Chain przy dodatkowym założeniu, że jednostki wzrostowe są kompleksami atomów Zn, tlenu i grup OH. Wykorzystuje przy tym identyczną analizę opublikowaną wcześniej dla hydrotermalnego wzrostu ZnO. Argumentacja ta brzmi rozsądnie, choć brak jest dowodów, że struktura jednostek wzrostowych w fazie gazowej jest

taka sama jaką postulowano przy wzroście hydrotermalnym. W końcu, Autor omawia typowe mikrodefekty zaobserwowane w kryształach ZnO wzrastanych na zarodkach: płaskie pustki, mikrorurki i sferyczne pęcherzyki. Za przekonującą uważam argumentację, że podobnie jak podczas wzrostu SiC techniką transportu fizycznego, część z tych defektów powstaje wskutek nieszczelności mocowania zarodki do ścianki ampuly.

Powszechnie wiadomo, że obecność domieszek silnie modyfikuje kinetykę wzrostu kryształów. Efekt taki zaobserwowano również w omawianej rozprawie (Rozdział 4.4). W szczególności pokazano, że w obecności domieszki chloru kierunek najszybszego wzrostu jest prostopadły do osi c kryształu. Jest to zgodne z oczekiwaniami – dane literaturowe pokazują, że adsorpcja chloru jest najsilniejsza na powierzchni o polarności Zn, słabsza na płaszczyźnie o polarności tlenowej, zaś najsłabsza na powierzchni niepolarniej (10-10). Stąd, wydajność procesu blokowania wzrostu przez domieszki chloru silnie zależy od orientacji zarodka. Istotną rolę odgrywa też domieszka manganu – w obecności Mn i Cl najszybszy wzrost zaobserwowano w kierunku [000-1].

Do tej części rozprawy mam jedną zasadniczą uwagę: wzrosty w atmosferze czystego wodoru wykonywano na zarodkach domieszkowanych Mn. Wyniki SIMS pokazują, że mangan silnie dyfunduje do rosnącego kryształu (ślady Mn znaleziono 4 mm od granicy zarodek/kryształ). Skoro Autor przekonuje (Rozdz. 4.4.5), że obecność domieszki Mn silnie wpływa na anizotropię prędkości wzrostu to pojawia się pytanie, czy efekt ten uwzględniono prowadząc analizę anizotropii wzrostu kryształów nominalnie niedomieszkowanych? Wydaje się, że należy wykonać eksperyment porównawczy na zarodki niedomieszkowanej aby rozstrzygnąć tę wątpliwość.

Interesująca, choć merytorycznie luźniej związana z tytułem rozprawy, jest jej ostatnia część poświęcona przygotowaniu podłoża z kryształów ZnO i przeprowadzenie pierwszych procesów homoepitaksji techniką ALD. Za ważne osiągnięcie uważam opracowanie techniki przygotowania powierzchni podłoża, w szczególności pokazanie, że dzięki wygrzewaniu przed epitaksją możliwe jest wytworzenie zorganizowanego układu stopni krystalizacji na płycie podłożowej. To w istotny sposób ułatwić winno wzrost epitaksjalny.

Podsumowując, przedłożoną mi rozprawę oceniam pozytywnie. Jej Autor pokazał się jako doświadczony eksperymentator doskonale czujący ważne niuanse technologii półprzewodników. Miałem natomiast kłopot z oceną dorobku publikacyjnego Autora. W podsumowaniu pisze on „nasze obserwacje i dotycząca ich dyskusja zostały przedstawione na 3 międzynarodowych konferencjach. Wyniki zostały opublikowane w Physica Status Solidi B i Acta Physica Polonica”. W czasie gdy prace o ZnO publikowane są niezwykle chętnie taki dorobek wydaje mi się być słabym. Na szczęście okazuje się, że prac przedstawiających wyniki rozprawy jest znacznie więcej. Autor pominął po jednej publikacji w Journal of Crystal Growth, Superlattices and Microstructures, Materials Science-Poland, Journal of Physics: Conference Series i 2 publikacje w Phys. Status Solidi B. W sumie daje to solidny pakiet ośmiu prac. Chcę zaznaczyć, że w mojej długoletniej karierze recenzenta po raz pierwszy spotykam się z przypadkiem tak dużego niedowartościowania własnego dorobku. Bardziej typowe są zachowania przeciwne.

Pomimo pewnych uwag krytycznych przedstawionych powyżej, uważam że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera szereg wartościowych wyników i spełnia formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego proszę o dopuszczenie Pana mgra Pawła Skupińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

