

Dr hab. Dariusz Wasik, prof. UW
Profesor nadzwyczajny UW
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Warszawa, 26 lipca 2010r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Tomasza Wojciechowskiego
zatytułowanej: „Bistabilność przewodnictwa elektrycznego w kryształach
mieszanych CdZnTe”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Tomasza Wojciechowskiego jest pracą doświadczalną, poświęconą badaniom bistabilności przewodnictwa elektrycznego oraz własności ferroelektrycznych materiałów trójskładnikowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ i to zarówno kryształów objętościowych jak i cienkich warstw $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ otrzymanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej. Praca jest napisana w języku polskim, liczy 106 stron, składa się ze wstępu, sześciu rozdziałów, podsumowania oraz obszernego spisu odnośników do literatury.

Rozprawa doktorska mgra Wojciechowskiego jest w pełni oryginalna i istotnie poszerza wiedzę na temat badanych zjawisk w kryształach mieszanych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Za pomocą szerokiego wachlarza komplementarnych technik eksperymentalnych takich jak pomiary: polaryzacji elektrycznej, transportu elektronowego, fotoluminescencji, dyfrakcji rentgenowskiej, elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz efektu piezoelektrycznego doktorant uzyskał bardzo interesujące wyniki, które zostały opublikowane w sześciu artykułach w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej oraz były przedstawiane w dziewięciu prezentacjach konferencyjnych.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej uważam:

1. Wykazanie, że w cienkich warstwach $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w temperaturze pokojowej występuje faza ferroelektryczna w stanie wysokooporowym. Efekt ten jest najsilniejszy dla warstw z małą zawartością cynku.
2. Zaobserwowanie w kryształach mieszanych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ bistabilności elektrycznej i wykazanie, że zmiana stanu oporności wiąże się ze zmianą koncentracji dziur swobodnych, a nie ze zmianą ruchliwości. Stwierdzono także, że zmiana koncentracji wywołana jest zmianą liczby głębokich donorów kompensujących akceptory.

3. Zaobserwowanie w stanie wysokooporowym badanych materiałów domen ferroelektrycznych i wykazanie, że kierunek ich polaryzacji może być zmieniany za pomocą stosunkowo niskiego zewnętrznego pola elektrycznego. Stwierdzono ponadto, że faza ferroelektryczna występuje lokalnie i jest ograniczona do obszarów submikronowych.
4. Skonstruowanie prototypowego tranzystora polowego z bramką ferroelektryczną.

Teraz szczegółowo omawiam poszczególne części pracy.

We Wstępie doktorant przedstawił cel rozprawy doktorskiej zwięźle uzasadniając motywację podjęcia badań materiałów ferroelektrycznych oraz opisał układ pracy i krótko przybliżył treść poszczególnych jej rozdziałów. Należy podkreślić, że podjęta w pracy tematyka badawcza mieści się w jednym z głównych nurtów fizyki materiałów elektronicznych intensywnie rozwijanym w ostatnich latach.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie w tematykę materiałów ferroelektrycznych. Mgr Wojciechowski w przystępny i przejrzysty sposób opisał podstawowe własności ferroelektryków oraz nakreślił krótką historię ich badań. Zwrócił również uwagę na potencjalne oraz już istniejące zastosowanie tej grupy materiałów, które tkwią u podstaw tak dużego nimi zainteresowania. Rozdział ten pokazuje szeroką wiedzę doktoranta na temat materiałów ferroelektrycznych i głębokie zrozumienie problemów, które aktualnie są przedmiotem badań wielu laboratoriów.

Rozdział 2 poświęcony jest przeglądowi danych literaturowych dotyczących własności ferroelektrycznych kryształów mieszanych $Cd_{1-x}Zn_xTe$ oraz zjawiska bistabilności przewodnictwa elektrycznego w kryształach $Cd_{1-x}Zn_xVI$ ($VI = Te, Se, S$). Doktorant z dużą starannością omówił zarówno raportowane wyniki doświadczalne jak i przedstawił rozważania teoretyczne. Dużo miejsca poświęcił problemowi symetrii kryształów objętościowych $Cd_{1-x}Zn_xTe$, który jest bardzo ważny z punktu widzenia zrozumienia własności ferroelektrycznych tych materiałów. Wyniki doświadczalne pokazują bowiem występowanie fazy ferroelektrycznej w kryształach o kubicznej symetrii belendy cynkowej, podczas gdy modele teoretyczne „zabraniają” istniejącej fazy ferroelektrycznej w kryształach o takiej symetrii. W tej części pracy dostrzegłem następujące drobne błędy edytorskie:

- na str. 24 powinno być: „...występują tam dipole elektryczne...” zamiast: „...występują tam dipola elektryczne...”
- na str. 27 powinno być: „...konstruowania nieulotnych pamięci...” zamiast: „...konstruowania nielotnych pamięci...”

- na str. 28 w pierwszym akapicie powinien znaleźć się odnośnik do pracy D. J. Fu.

W rozdziale 3 mgr Wojciechowski szczegółowo opisał badane próbki oraz użyte układy eksperymentalne. Najwięcej uwagi poświęcił technice epitaksji z wiązki molekularnej, bo jak rozumiem tą metodą sam wyhodował liczną grupę próbek. Z przedstawionego wykazu wynika, że w sumie doktorant zbadał 34 próbki. Liczba ta jest imponująca i świadczy o systematycznym i bardzo skrupulatnym podejściu mgra Wojciechowskiego do prowadzonych badań. Zwraca również uwagę różnorodność użytych technik eksperymentalnych. W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono pomiary własności strukturalnych próbek za pomocą metod rentgenowskich, pomiary polaryzacji metodą Sawyera-Towera, pomiary transportu elektronowego oraz fotoluminescencji a także opisane w dalszych rozdziałach rozprawy pomiary efektu piezoelektrycznego za pomocą mikroskopu skaningowego SPM z sondą piezoelektryczną oraz pomiary elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Tak szeroki wachlarz technik eksperymentalnych był ważny z punktu widzenia badanych zjawisk, a przedstawione w dalszej części pracy wyniki pokazują, że doktorant wszystkie te metody badawcze opanował w bardzo dobrym stopniu. Szkoda, że pomiarów optycznych oraz efektu Halla nie udało się wykonać na cienkich warstwach. Rozumiem jakie są tego powody, dlatego nie czynię z tego zarzutu, ale sugeruję tego typu eksperymenty w przyszłości na nowych próbkach lub bardziej czułych układach doświadczalnych. Mam pewne wątpliwości dotyczące schematu układu do pomiarów transportowych przedstawionego na dolnym rysunku na str. 47. Ze schematu wynika, że napięcie Halla oraz napięcie przewodzenia mierzono za pomocą tylko jednej pary sond, chociaż próbki miały sześć kontaktów elektrycznych. Takie postępowanie jest dla mnie niezrozumiałe. Standardowo, napięcia mierzy się za pomocą dwóch par sond, co umożliwia np. wykrycie ewentualnych niejednorodności próbek. Takie niejednorodności mogły mieć miejsce w badanych materiałach.

W rozdziale tym znalazłem następujące drobne uchybienia:

- na str. 40 powinno być: „...wiązania między atomami są wiązaniami kowalencyjnymi...”, zamiast: „...wiązania między atomami są wiązaniami atomowymi...”, ponadto na tej samej stronie doktorant podając współrzędne atomów bazy ograniczył je tylko do dwóch zamiast do czterech atomów tego samego rodzaju,

- na str. 47 dwa różne rysunki są oznaczone tym samym numerem,

- na str. 49 powinno być: „...charge couple devices...” zamiast: „...charge couple divices...”.

Rozdział 4 jest najważniejszą częścią rozprawy doktorskiej. Zawiera oryginalny, bardzo bogaty materiał doświadczalny istotnie poszerzający wiedzę na temat własności materiałów ferroelektrycznych. W pierwszej części rozdziału doktorant przedstawił wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury. Dla wszystkich warstw zawierających cynk zaobserwował charakterystyczną anomalię przewodnictwa, którą powiązał z przejściem fazowym ferroelektryk-paraelektryk. Otrzymane rezultaty pokrywają się z danymi literaturowymi dla kryształów objętościowych, co wskazuje, że badane zjawisko jest związane z samym materiałem $Cd_{1-x}Zn_xTe$ i ewentualne naprężenia warstw i z tym związane dystorsje sieci (choć teoretycznie warstwy były zrelaksowane) nie mają wpływu na badane zjawiska. To jest ważny wniosek. W kolejnych dwóch podrozdziałach mgr Wojciechowski opisał wyniki pomiarów polaryzacji elektrycznej w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego oraz polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury. Zaobserwowane pętle histerezy w powiązaniu z wynikami pomiarów przewodnictwa elektrycznego pokazują, że warstwy $Cd_{1-x}Zn_xTe$ podobnie jak i kryształy objętościowe $Cd_{1-x}Zn_xTe$, zawierające cynk ($x \neq 0$) wykazują własności ferroelektryczne. Za bardzo interesujące i oryginalne dla badanych materiałów uważam wyniki pomiarów remanencji i pola koercji. Doktorant stwierdził, iż w cienkich warstwach wartość remanencji jest około rząd mniejsza niż w kryształach objętościowych o takim samym składzie cynku, natomiast pole koercji jest zawsze większe w warstwach niż kryształach objętościowych. Szkoda, że w tej części pracy zabrakło jakościowych rozważań teoretycznych dotyczących zaobserwowanych różnic między cienkimi warstwami a kryształami objętościowymi. Na rysunku 4.3.2 (str. 57) mgr Wojciechowski przedstawił wyniki własnych pomiarów za pomocą dwóch symboli: kwadratu i gwiazdki. Brak jest wyjaśnienia czym różnią się dane opisane różnymi symbolami.

Bardzo wysoko oceniam wyniki badań efektu piezoelektrycznego przedstawione w podrozdziale 4.4. Za pomocą pięknych eksperymentów przy użyciu mikroskopu skaningowego SPM z sondą piezoelektryczną doktorant zmierzył pętle histerezy podłużnego współczynnika piezoelektrycznego. Uzyskane rezultaty zinterpretował jako tworzenie się domen ferroelektrycznych zwracając uwagę, że w warstwach $Cd_{1-x}Zn_xTe$ faza ferroelektryczna występuje lokalnie i jest ograniczona do obszarów submikronowych. Jest to ważny wynik, zwłaszcza z punktu widzenia teoretycznego opisu badanych zjawisk.

Kolejne trzy podrozdziały dotyczą zjawiska bistabilności przewodnictwa elektrycznego. Badania przeprowadzono za pomocą dwóch komplementarnych technik doświadczalnych, tj. pomiarów magneto-transportowych i fotoluminescencji. Mgr

Wojciechowski jednoznacznie pokazał, że w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w temperaturze pokojowej występują dwa stabilne stany oporowe (wysokooporowy i niskooporowy), które można przełączać za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego. Zmiana stanu oporowego jest związana ze zmianą koncentracji dziur swobodnych, praktycznie bez zmiany ruchliwości. Przeprowadzona przez doktoranta rzetelna analiza widm fotoluminescencji wskazuje, że wspomniana zmiana stanu oporowego jest powiązana ze zmianą liczby donorów kompensujących akceptory. Jest to kluczowy wniosek dla zrozumienia i mikroskopowego opisu zachodzących w badanych materiałach zjawisk.

Do tej części pracy mam następujące uwagi:

- na str. 71 powinno być: „... ekscytonów...” zamiast: „...ekscytronów...” oraz powinno być: „...linii ekscytonu związanego na donorz i ekscytonu związanego na akceptorze...” zamiast: „...linii donora związanego i akceptora związanego...”;
- na str. 73 we wzorze oraz w tekście stosunek prawdopodobieństwa przejścia promienistego do niepromienistego powinien być oznaczony jednolicie jako C, albo C_0 ,
- na str. 76 doktorant podsumowując podrozdział 4.7.1 napisał, że dla stanu wysokooporowego spadek koncentracji akceptorów spowodowany jest wzrostem koncentracji kompensujących je donorów. W rzeczywistości pomiary transportowe wskazują, że z przejściem do stanu wysokooporowego wiąże się spadek koncentracji dziur, co spowodowane jest wzrostem liczby donorów kompensujących akceptory, co z kolei jest widoczne w widmach fotoluminescencji jako wzrost stosunku natężeń: $I(D^0, X)/ I(A^0, X)$,
- na str. 76 w tekście oraz na stronie 77 w podpisach pod rysunkami powinno być: $I(D^0, X)/ I(A^0, X)$ zamiast: $I(DAP)/ I(A^0, X)$,
- rysunek 4.7.2 dość niefortunnie został „podzielony” na dwie strony.

Za bardzo cenne uważam rozszerzenie tematyki badań o czteroskładnikowy półprzewodnik półmagnetyczny $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Uzyskane przez doktoranta wyniki pokazują z jednej strony, że wprowadzenie atomów manganu nie „psuje” własności ferroelektrycznych próbek, natomiast z drugiej strony bardzo interesująca jest analiza wpływu stanu oporowego warstwy na sprzężenie magnetyczne Mn-Mn.

W rozdziale 5 mgr Wojciechowski przeprowadził jakościową analizę wyników doświadczalnych w oparciu o model zaproponowany przez P. Jakubasa. Model ten zakłada tworzenie się par Frenkela: luka po atomie cynku – cynk międzywęzłowy. Przedstawiona przez doktoranta interpretacja uzyskanych wyników doświadczalnych jest przekonująca, chociaż sędzę, że bogaty materiał doświadczalny zebrany w rozprawie doktorskiej może dać

asumpt do dalszych prac teoretycznych. W tym rozdziale odnotowałem dwa drobne błędy edytorskie:

- na str. 88 powinno być: „...najbardziej efektywna...” zamiast: „...najbardziej efektywniejsza...”,
- na str. 89 powinno być: „...dipole elektryczne...” zamiast: „...dipola elektryczne...”.

Rozdział 6 dotyczy własności tranzystora polowego z bramką ferroelektryczną $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Wyhodowanie przez doktoranta tranzystora działającego w oparciu o zjawiska będące przedmiotem badań rozprawy doktorskiej zasługuje na duże uznanie. Jest też ilustracją zastosowań praktycznych badań podstawowych. Za sprawą złośliwego chochlika w rozdziale tym na str. 91 nazwisko Landaua wydrukowało się dwukrotnie jako Landara.

Na koniec pracy doktorant zamieszcza zwięzłe podsumowanie osiągniętych w rozprawie doktorskiej rezultatów oraz spis odnośników do literatury. Pracę zamyka wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych, których współautorem był mgr Wojciechowski.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Tomasza Wojciechowskiego prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera bogaty i oryginalny materiał doświadczalny oraz interpretację teoretyczną uzyskanych wyników. Doktorant wykazał się talentem technologa i zdolnościami fizyka eksperymentatora posługującego się profesjonalnie różnymi technikami doświadczalnymi. Praca doktorska poszerza wiedzę i zrozumienie własności ferroelektrycznych materiałów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Rozprawa napisana jest przejrzystym językiem. Zwraca uwagę analiza błędów pomiarowych oraz staranna forma edytorska - nie bez trudu wyłowilem zaledwie nieliczne błędy edytorskie. **Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgra Wojciechowskiego do publicznej obrony pracy.**

Dawid Wasil