

Prof. dr hab. Jacek Baranowski
Instytut Mikroelektroniki I Fotoniki – Sieć Łukasiewicza
ul. Wólczyńska 133
01-919 Warszawa

Warszawa, 20.10.2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anety Wardak zatytułowanej:
Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe i
pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe**

Rozprawa doktorska mgr inż. Anety Wardak zatytułowana „Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe” poświęcona jest przebadaniu materiałów podanych w tytule pod kątem ich zastosowania w detektorach promieniowania X i gama.

Rozprawa poprzedzona jest stosunkowo krótkim wstępem, w którym podkreślone jest znaczenie detektorów promieniowania X i gama nie wymagających chłodzenia. Następny rozdział pracy podaje cel pracy podkreślając, że jego zasadniczym celem jest zbadanie wpływu defektów na właściwości kryształów CdMnTe, CdMgTe i CdMnTeSe istotnych do pracy detektorów promieniowania X i gama. W rozdziale tym podana jest struktura pracy, na którą składa się tekst pracy wraz z cytowaniem czterech artykułów opublikowanych w czasopiśmie anglojęzycznych, których mgr inż. A. Wardak jest pierwszym autorem.

Rozdział 3 rozprawy dotyczy omówienia otrzymywanych materiałów oraz ich charakterystyki. W rozdziale tym pojawiają się pierwsze wyniki doświadczalne w postaci katodoluminescencji kryształów CdMnTe o różnej zawartości Mn, oraz optycznej transmisji kryształu CdMnTe o składzie 5% Mn w podczerwieni i w obszarze krawędzi absorpcji. W części 3.2 doktorantka omawia mechanizmy oddziaływania promieniowania z materiałem detektora oraz wymagania stawiane detektorom. W podrozdziale tym doktorantka podkreśla, że najważniejszymi wymogami jakie muszą spełniać materiały poza ich dużą gęstością jest ich wysoka oporność właściwa większa niż $10^9 \text{ om}\cdot\text{cm}$ oraz parametr iloczynu ruchliwości nośników i ich czasu życia $\mu\tau$, który ma być większy niż $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$.

Rozdział 4 poświęcony jest omówieniu stosowanych metod badawczych przez doktorantkę. Opis stosowanych metod badawczych jest bardzo obszerny i mieści się na stronach od 22 do 42. Zawiera on opis szeregu technik doświadczalnych takich jak pomiaru oporności właściwej i parametru $\mu\tau$ (4.1), charakterystyk prądowo napięciowych (4.2), mikroskopii podczerwieni (4.3), pomiaru wewnętrznego pola elektrycznego poprzez efekt Pockels'a (4.4), skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (4.5), rentgenowskiej spektroskopii EDX (4.6), dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów EBSD (4.7), luminescencji (4.8) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (4.9).

Rozdział 5 rozprawy zawiera omówienie wyników doświadczalnych i jest zasadniczą częścią rozprawy. W podrozdziale 5.1 zawarte są dość skromne wyniki luminescencji dla CdMnTe: Cd niewygrzanej i wygrzanej w parach Te obszarze 1.4 - 1.7 eV, oraz widmo dla wygrzanej próbki CdMnTe: Cd w obszarze 0.5 - 1.2 eV. Więcej wyników luminescencji w obszarze 0.5 - 1.2 eV dla domieszkowanych V, In i Cl próbek CdMnTe zawarte są w publikacji

D3. Doktorantka poświęca dużo miejsca na analizę luminescencji w obszarze 0.5eV, 0.8eV i 1.2eV, jednakże analizy nie są poparte odpowiednim materiałem doświadczalnym, w szczególności brak jest analizy wpływu domieszkowania na widma luminescencji. Poza tym, mimo, że w tytule rozprawy wymienione są związki CdMgTe i CdMnTeSe to brak jest w rozprawie wyników luminescencji dla tej grupy związków.

Druga część rozdziału 5, oznaczona jako 5.2.1 poświęcona jest występującym w badanych materiałach wydzieleniom. Uważam, że jest to najbardziej wartościowa część rozprawy. Doktorantka pokazała, że w kryształach CdMnTe otrzymywanych z nadmiarem kadmu występują wydzielenia Cd w postaci sześcioramiennych gwiazd. Doktorantka twierdzi, że badania rentgenowskiej spektroskopii EDX zidentyfikowały te wydzielenia jako związane z kadmem, a badania dyfrakcji wstecznie rozproszonych elektronów EBSD wykazały, że ramiona gwiazd wiążą się z mikropęknięciami wzdłuż płaszczyzn łatwej łupliwości {110}. Mikropęknięcia wywołane są naprężeniami występującymi wokół paro-mikronowych wydzieleni kadmu wywołanych dużymi różnicami współczynnikami rozszerzalności cieplnej Cd i CdMnTe. Ten wynik jest bardzo istotny z punktu widzenia zastosowań badanych materiałów do wykorzystania ich jako detektory promieniowania X i gama. Wykazana obecność mikropęknięć według doktorantki eliminuje materiały otrzymywane z nadmiarem kadmu z zastosowań ich z detekcji promieniowania. Jednakże ta konkluzja powinna być uzupełniona wynikami dla pomiarów parametr iloczynu ruchliwości nośników i ich czasu życia $\mu\tau$, udawadniającymi wpływ mikropęknięć na przepływ prądu.

Następny podrozdział 5.2.2 poświęcony jest badaniom kryształów CdMnTe posiadające wydzielenia Te, które zostały zidentyfikowane przez badania EDX. W przeciwieństwie do wydzieleni Cd wydzielenia Te są sferyczne o wymiarach rzędu dziesiątek mikrometrów i występują przede wszystkim na granicach ziaren. Doktorantka pokazała, taka linia wydzieleni Te powoduje pole naprężeń, jednakże bez wywołania mikropęknięć. Z drugiej strony występujące też pojedyncze wydzielenia Te również nie powodują mikropęknięć i nie wpływają na pole elektryczne w kryształach. Przez to pokazane zostało, że wydzielenia Te w mniejszym stopniu wpływają na transport nośników niż wydzielenia Cd. Wartość parametru $\mu\tau$ w kryształach zawierających wydzielenia Te, a podana w końcowych wnioskach ma być rzędu $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}$, co jest dopuszczalne w zastosowaniach na detektory promieniowania X i gama. Jednakże, w rozdziale tym brak jest informacji o opornościach kryształów CdMnTe otrzymywanych z nadmiarem telluru.

Podrozdział 5.3 poświęcony jest materiałowi CdMgTe, który wymieniony jest w tytule rozprawy. Doktorantka metodą obrazowania Pockels'a i obrazowania w podczerwieni badała występujące w tym materiale zblizniaczenia. Stwierdziła ona, że występujące w tym materiale liczne zblizniaczenia są dekorowane przez wydzielenia Te. Te badania sugerują, że materiał CdMgTe nie nadaje się do wykorzystania go w detekcji promieniowania X i gama. Brak jest jednak danych dotyczących parametru $\mu\tau$ dla tego materiału. Robi wrażenie, że podrozdział zawarty na dwóch stronach (60-61) został wprowadzony wyłącznie po to by usprawiedliwić obecność w tytule pracy związku CdMgTe.

Rozdział 6 poświęcony jest wpływowi kontaktów elektrycznych na pole elektryczne w kryształach CdMnTe. Wykorzystując obrazy Pockels'a doktorantka pokazała, że rozkład pól elektrycznych w kryształach CdMnTe:V jest jednorodny z wyjątkiem obszaru przy katodzie. Jest to wynik bardzo interesujący wskazujący, że mimo omowego charakteru kontaktów następuje wstrzykiwanie nośników w obszarze katody.

Rozdział 7 poświęcony jest licznym wnioskom wynikającym z rozprawy.

Nie ulega wątpliwości, że szereg pomiarów wykonanych przez doktorantkę jest wartościowych jeśli chodzi o zbadanie własności materiału CdMnTe z punktu widzenia wykorzystania go do detekcji promieniowania X i gama. Biorąc to pod uwagę, mam pozytywną opinię o szeregu wyników przedstawionych w rozprawie. Z pewnością stanowi one wartościowy przyczynek do naszej wiedzy, przede wszystkim o materiale CdMnTe.

Jednakże mam szereg uwag krytycznych.

1. Tytuł rozprawy, w którym wymieniony jest związek CdMnTeSe nie jest odzwierciedlony wynikami dotyczącymi tego materiału w samej rozprawie. W całej rozprawie znajduje się tylko jeden wynik (na stronie 56) pokazujący optyczny i pockelowski obraz wydzielenia kadmu w kryształach CdMnTeSe. Poza tym, na stronie 49 jest sformułowanie: „...nawet mały dodatek Se(1%) pogarsza jakość krystaliczną materiału poprzez utrudniony wzrost monokrystaliczny [6]”. Według mnie te dość marginalne wstawki dotyczące CdMnTeSenie usprawiedliwiają wymienienia tego materiału w tytule rozprawy.

2. Mimo, że doktorantka w rozdziale 3 podkreśla, że najważniejszymi wymogami jakie muszą spełniać materiały na detektory promieniowania X i gama jest ich wysoka oporność właściwa większa niż $10^9 \text{ om}\cdot\text{cm}$ oraz parametr iloczynu ruchliwości nośników i ich czasu życia $\mu\tau$, który ma być większy niż $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$, to w pracy są śladowe informacje na temat takich pomiarów.

3. W pracy D3 w tabeli 1 doktorantka stwierdza, że CdMnTe domieszkowany indem ma przeszło trzy rzędy większą oporność właściwą niż materiał niedomieszkowany. Jednakże brak jest dyskusji dlaczego domieszkowanie In na poziomie 10^{17} cm^{-3} powoduje wzrost oporności właściwej o trzy rzędy wielkości. Szczególnie niezrozumiałe jest brak badań tego materiału, który wydaje się być najbardziej obiecujący jeśli chodzi o oporność właściwą. W szczególności jaki jest parametr $\mu\tau$ dla CdMnTe:In?

Mimo mojej ogólnej pozytywnej opinii o rozprawie wyżej wspomniane niedociągnięcia sprawiają pewien niedosyt jeśli chodzi o całość rozprawy. W szczególności brak jest rozdziału stanowiącego podsumowanie całości rozprawy, który wskazałby jakie materiały są najbardziej obiecujące z punktu widzenia ich zastosowań w detektorach promieniowania X i gama. Uważam również, że rozprawa zyskałaby na wartości jeżeli byłaby skoncentrowana na jednym, najbardziej obiecującym materiale, jakim jak to wynika z rozprawy jest CdMnTe.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anety Wardak pt. „Analiza wybranych właściwości związanych z defektami w kryształach CdMnTe i pokrewnych typu CdMgTe, CdMnTeSe” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

7/3 a - enuski