

Wrocław, 22.01.2025

Dr hab. inż. Joanna Jadczak
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Recenzja pracy doktorskiej magister Anastasii Lysak

pt. „Analiza strukturalna i optyczna niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$, otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym”

Rozprawa doktorska magister Anastasii Lysak poświęcona jest badaniom właściwości strukturalnych i optycznych niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu supersieci złożonych z warstwach tlenków ZnO i CdO otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym. Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem dr hab. Ewy Przeździeckiej oraz dr Aleksandry Wierzbickiej, która pełniła funkcję promotora pomocniczego.

Tlenek cynku (ZnO) często postrzegany jest jako alternatywa dla azotku galu (GaN). Wprowadzenie atomów Cd do sieci ZnO o symetrii wurcytu skutkuje zmniejszeniem wartości energii pasma wzbronionego od zakresu UV do obszaru światła widzialnego i w tym kontekście trójskładnikowy związek ZnCdO stanowi zastępstwo InGaN. Wytwarzanie wysokiej jakości ZnCdO napotka jednak wiele trudności technologicznych, a produkcja kwazi-trójskładnikowych materiałów w postaci krótkookresowych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ stanowi ciekawą i nową możliwość wytwarzania ZnCdO.

Rozprawa doktorska Pani Anastasii Lysak dotyczy aktualnych zagadnień inżynierii materiałów i fizyki ciała stałego stawiając za główny cel wytworzenie krótkookresowych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym. Praca ma zarówno charakter badań podstawowych jak i praktycznych, związanych ze zrozumieniem wpływu różnych warunków procesu wzrostu na własności strukturalne i optyczne takich struktur pod kątem ich przyszłych zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych. W pracy przedstawiono różnorodną charakteryzację wytworzonych struktur z wykorzystaniem technik dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektrometrii mas jonów

wtórnych (SIMS), mikroskopii transmisyjnej (TEM) oraz skaningowej (SEM), a także pomiarów fotoluminescencji (PL) i katodoluminescencji (CL).

Przedstawiona rozprawa doktorska napisana jest poprawnym językiem, składa się z dwóch głównych części. Pierwsza z nich wprowadza szczegółowo w tematykę związków półprzewodnikowych II-VI, a także przedstawia opis warunków wzrostu niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzonych na podłożach szafirowych (Al_2O_3) metodą PA-MBE. Druga część poświęcona jest badaniom dotyczącym domieszkowania jonami Eu w sposób *in situ* supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ i $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_n$. Przekłada się to na 6 rozdziałów z podrozdziałami, wnioskami i bibliografią. *Rozdział 1* opisuje podstawowe właściwości fizyczne związków ZnO , $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$. *Rozdział 2* poświęcony jest wybranym właściwościom pierwiastków ziem rzadkich oraz związków ZnO domieszkowanych jonami Eu. *Rozdział 3* wprowadza w tematykę heterostruktur $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Mg})\text{O}$ oraz przedstawia proces domieszkowania tych struktur jonami Eu. *Rozdział 4* opisuje technologię wzrostu MBE, w tym budowę układu MBE i proces wzrostu warstw tlenkowych metodą MBE, a także przedstawia szczegółowo techniki eksperymentalne wykorzystane do charakteryzacji właściwości fizycznych wytworzonych struktury półprzewodnikowych.

Rozdziały 5 i 6 stanowią najważniejszą i najciekawszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki dotyczące warunków wzrostu struktur oraz badań eksperymentalnych wraz z analizą i interpretacją. W *Rozdziale 5* opisany jest proces wzrostu niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym (PA-MBE) na podłożach szafirowych o różnej orientacji. Przeanalizowany jest również wpływ grubości podwarstw oraz temperatury wzrostu na jakość i właściwości badanych struktur. Na podstawie badań XRD Autorka wykazała, że supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzone na podłożu Al_2O_3 o orientacji *m* charakteryzują się lepszą jakością krystalograficzną w porównaniu do struktur osadzonych na podłożach o orientacjach *r* i *c*. Co więcej, pomiary dyfrakcji rentgenowskiej supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ osadzonych na podłożu *m*- Al_2O_3 wykazały preferowany kierunek wzrostu krystalograficznego $[10.0]$ (kierunek niepolarny) oraz obecność płaszczyzn zbliźniaczonych (10.3) dla podwarstw ZnO . Wysoką jakość otrzymanych struktur potwierdziło obrazowanie TEM przedstawiające dobrze określone powierzchnie graniczne między warstwami ZnO i CdO . Co istotne, badania własności optycznych struktur z wykorzystaniem spektroskopii optycznej wykazały, że przerwa energetyczna tych struktur zmienia się na skutek zmiany grubości podwarstw CdO oraz ZnO . Wartości przerwy energetycznej pokazały również zależność od orientacji krystalograficznej

tych podwarstw. Ważnym wynikiem przedstawionym w *Rozdziale 5* jest także przeanalizowanie wpływu temperatury wzrostu na jakość krystalograficzną i optyczną supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$. Najlepsza jakość supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ została osiągnięta przy wzroście w temperaturze 360°C . Zwiększenie temperatury wzrostu do 550°C spowodowało pogorszenie jakości krystalicznej supersieci, co potwierdziły pomiary XRD i TEM. Dla supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wzrastanych w wysokiej temperaturze 550°C , zauważono wzrost kolumnowy na obrazach STEM/HAADF. Na podstawie badań TEM i XRD stwierdzono, że szybkość wzrostu warstw CdO i ZnO zależy od temperatury wzrostu, co zostało zaobserwowane w zmianie grubości podwarstw ZnO i CdO wraz ze wzrostem temperatury podłoża. Obserwacja ta została powiązana ze zmianami współczynnika przylegania Cd i Zn w różnych temperaturach wzrostu. W *Rozdziale 5* szczegółowo opisano także jak temperatura wzrostu struktur wpływa na właściwości optyczne struktur poddanych procesowi szybkiego wygrzewania RTP. Zaobserwowano, że dla supersieci po wygrzewaniu w temperaturze 900°C , intensywność i położenie pasma przykrawędziowego i pasma defektowego silnie zależą od temperatury wzrostu warstw, a tym samym od ich jakości krystalograficznej. Luminescencja związana z obecnością defektów dominuje w strukturach osadzonych w wyższych temperaturach wzrostu ($500\text{-}550^\circ\text{C}$). Zaobserwowano, że po wygrzewaniu optyczna przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ ulega zmniejszeniu w porównaniu do wartości przed procesem RTP.

Rozdział 6 poświęcony jest strukturom supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanymi w trakcie wzrostu jonami Eu, osadzonymi metodą PA-MBE na podłożu szafirowym o orientacji m . Wśród najważniejszych wyników przedstawionych w tej części pracy warto wymienić:

(1) Potwierdzenie, że optyczna przerwa energetyczna supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$ domieszkowanych Eu zależy od grubości podwarstw, co jest zgodne z obserwacjami dla niedomieszkowanych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$.

(2) Obserwację, że dla supersieci o porównywalnych grubościach podwarstw ZnO i CdO najbardziej intensywną linię emisyjną przy 616 nm , związaną z przejściem $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ jonów Eu^{3+} , zaobserwowano po wygrzewaniu struktur w 700°C . Co więcej, najbardziej intensywną emisję czerwoną od jonów Eu^{3+} zauważono dla supersieci z cienką studnią kwantową CdO i znacznie grubszą barierą ZnO. Wygrzewanie w wyższych temperaturach spowodowało zmniejszenie intensywności emisji czerwonej.

(3) Obserwację, że struktury supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_n$ domieszkowane Eu charakteryzują się heksagonalną strukturą wurcytu, a wysoką jakością krystaliczną tych supersieci potwierdzają pomiary TEM i XRD.

(4) Obserwację, że widma katodoluminescencji supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_n$ domieszkowanych Eu wykazują emisję od bariery ZnMgO, pasma przykrawędziowego i pasma defektowego oraz charakterystyczną emisję związaną z obecnością jonów Eu^{3+} . Linia emisyjna przy 616 nm została zaobserwowana we wszystkich supersieciach $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$, ale nie wystąpiła w przypadku supersieci *as-grown* $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{ZnO}\}_{22}$. Zwiększenie wysokości bariery w supersieciach skutkuje wzmocnieniem emisji czerwonej, poprzez zwiększenie prawdopodobieństwa pobudzenia jonów Eu zlokalizowanych w studniach kwantowych ZnCdO.

(5) Analiza widm katodoluminescencji wskazuje, że najbardziej intensywna emisja czerwona występuje po wygrzewaniu supersieci $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ po wzroście w temperaturze 700°C . Proces ten również zwiększa intensywność emisji defektowej, przy czym wydaje się, że poziomy defektowe mogą pełnić rolę pułapek.

(6) Obserwację, że zwiększenie grubości bariery ZnMgO o około 2.5 raza w stosunku do studni kwantowej ZnCdO zwiększa wydajność emisji Eu, co zostało również zaobserwowane w przypadku supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}:\text{Eu}\}_{25}$. Przeciwny stosunek grubości podwarstw obniża efektywność przeniesienia energii między materiałem macierzystym ZnCdO a jonami Eu w studniach kwantowych.

Poniżej przedstawiam uwagi i pytania dotyczące wyników przedstawionych w Rozdziałach 5 i 6:

- (i) Obrazy STEM przekrojów poprzecznych struktur A3 i B1 przedstawiają okresową strukturę sieci z dobrze określonymi powierzchniami granicznymi (Rys. 49). Jakość podwarstw jest znacznie lepsza przy podłożu i pogarsza się bliżej powierzchni struktury. Jakie główne czynniki są za to odpowiedzialne?
- (ii) W widmach fotoluminescencji supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożach m- Al_2O_3 i c- Al_2O_3 można wyróżnić charakterystyczne linie emisyjne. Przejścia optyczne przy energii około 3.245 eV zostały zinterpretowane jako repliki podłużnych fononów optycznych (LO). Uważam, że warto podać jaka jest energia fononów optycznych (LO) w strukturach supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ (na podstawie literatury lub na podstawie pomiarów widm rozpraszania Ramana) i precyzyjniej napisać, że są to repliki fononowe konkretnych kompleksów ekscytonowych.

- (iii) Brak analizy intensywności poszczególnych linii emisyjnych w funkcji temperatury obserwowanych w widmach PL na Rys. 66 i 67 według wzoru (2) pozostawia pewien niedosyt. Byłoby ciekawe porównać energie aktywacji (dysocjacji) z energiami wiązania kompleksów ekscytonowych D^0X .

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 roku*. Wyniki badań zebrane w pracy zostały opublikowane w czterech czasopismach naukowych, gdzie w dwóch z nich doktorantka jest pierwszym autorem, a w kolejnych dwóch drugim i trzecim autorem, m.in.: *Crystal Growth & Design*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, *Journal of Luminescence*. Ponadto, jeden manuskrypt jest w recenzji. Doktorantka prezentowała również wyniki swoich badań na kilku konferencjach tematycznych wykazując się nieprzeciętną aktywnością naukową. Wnioskuje zatem o dopuszczenie magister Anastasii Lysak do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Jednocześnie, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej, uzasadniając to wysokim poziomem wyników przedstawionych w pracy, które zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach. Warto również podkreślić, że przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego procesu wzrostu struktur niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$ oraz fakt, że struktury zostały otrzymane po raz pierwszy, mają wysoką jakość i wykazują duży potencjał jako elementy w urządzeniach optoelektronicznych.

Joanna Jodroń