

Warszawa, dn. 05.04.2024

Prof. dr hab. Jan Muszalski
Sieć Badawcza Łukasiewicz-
-Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja

rozprawy doktorskiej pt. „ Bandgap tunability and properties of (Cd, Mg)O random alloys and quasi-ternary alloys - {CdO/MgO} superlattices – obtained by MBE”
napisanej przez mgr Abinasha Adhikariego pod opieką naukową
dr hab. Ewy Przeździeckiej i dr hab. Mieczysława Pietrzyka

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska poświęcona jest eksperymentalnym badaniom warstw półprzewodników tlenkowych CdO, stopów CdMgO i tzw. stopów cyfrowych czyli struktur supersieciowych o małym okresie CdO/MgO. Warstwy te były osadzane metodą MBE (Molecular Beam Epitaxy) na różnych podłożach. Autor rozprawy skupił się na analizie własności strukturalnych, morfologii powierzchni i podstawowych własnościach optycznych.

Współcześnie obserwuje się bardzo duże zainteresowanie światowego środowiska naukowego tematyką półprzewodników tlenkowych II-O. Szeroka przerwa energetyczna czyni je przezroczystymi w zakresie widzialnym, a jednocześnie niska rezystancja elektryczna pozwala na ewentualne zastosowanie w fotonice jako np. przezroczyste elektrody w LED, wyświetlaczach wielkoformatowych lub panelach fotowoltaicznych. Ponadto możliwość tworzenia stopów różnych związków (Be,Mg,Zn,Cd)O pozwala na skalowanie parametrów materiałowych takich jak stała sieci, krawędź absorpcji, współczynnik załamania i wiele innych. Pozwala to przypuszczać, że być może i ta rodzina materiałów będzie w przyszłości wykorzystywana do inżynierii przerwy wzbronionej tzn. wytwarzania heterostruktur dla przestrzennej kontroli rozkładu nośników/fotonów i ewentualnie do rutynowego tworzenia heterostruktur wykorzystujących kwantowe zjawiska rozmiarowe.

Do osiągnięcia tego celu mgr Abinash Adhikari wnosi swój istotny wkład naukowy mierząc się z wyzwaniami charakterystycznymi dla początkowej fazy rozwoju nowej technologii. Bada i poszukuje optymalnych warunków osadzania warstw homogenicznych o wysokiej jakości krystalograficznej, choć nie zawsze monokrystalicznych, dobrej morfologii powierzchni, a w przypadku stopów, o kontrolowanym składzie chemicznym. Koncentruje się na warstwach CdO i stopach CdMgO (również cyfrowych). Zarówno CdO jak i MgO mają ta samą strukturę krystaliczną, soli kuchennej, co ułatwia

wytwarzanie, przynajmniej metodami nierównowagowymi, homogenicznych stopów w szerokim zakresie składów. Jednakże w prezentowanych badaniach autor rozprawy osadzał warstwy epitaksjalne CdO i CdMgO na obcych, nierodzimych podłożach. Wybór obcych podłoży podyktowany był brakiem podłoży z CdO. Podłoża z MgO są komercyjnie dostępne i wybrane procesy były przeprowadzane na nich. Jednakże wykorzystanie dostępnych podłoży MgO nie jest w pełni satysfakcjonującym rozwiązaniem gdyż w pełnym zakresie składów stopów CdMgO stała sieci zmienia się do 11%. Stanowi to wyzwanie dla epitaksji. Z tego też powodu mgr Abinash Adhikari do epitaksji wybrał bardzo dużą gamę innych nierodzimych podłoży o najróżniejszych orientacjach. W swoich pracach CdO osadzał na szafirze, na powierzchni m ($m\text{-Al}_2\text{O}_3$), stopy CdMgO na szafirze na powierzchniach c ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$), ($m\text{-Al}_2\text{O}_3$) i r ($r\text{-Al}_2\text{O}_3$), również na amorficznym kwarcu ($a\text{-SiO}_2$) jak i krystalicznym podłożu krzemowym (Si (100)). Z kolei stopy cyfrowe CdMgO w postaci supersieci o różnych periodach osadzone były na MgO, $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $r\text{-Al}_2\text{O}_3$. W konsekwencji autor rozprawy dysponował wyjątkowo bogatym zestawem przeszło 60 próbek o bardzo różnych parametrach, które były obiektami jego rozległych badań zarówno strukturalnych jak i optycznych podjął również poboczne wątki jak np. badania wybranych próbek w funkcji temperatury i ciśnienia. Z tak szeroko zakrojonymi badaniami poradził sobie bardzo dobrze.

Wyniki swoich prac szczegółowo przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej. Rozprawa została napisana po angielsku na 168 stronach, wsparta wyjątkowo licznymi 378 pozycjami literatury przedmiotu, zawiera 100 rysunków.

Rozprawa ta składa się z sześciu rozdziałów. Pierwszy rozdział to wstęp, w którym przedstawiono przedmiot badań i motywacje ich podjęcia, jak również podstawowe informacje o własnościach CdO i MgO. Kolejny rozdział, zawiera ciekawy i szczegółowy opis wszystkich technik eksperymentalnych wykorzystywanych zarówno do osadzenia warstw jak i ich charakteryzacji. Te dwa pierwsze rozdziały pokazują bardzo dobre przygotowanie teoretyczne autora rozprawy i jego wiedzę na temat aktualnego stanu badań w wybranej przez niego dziedzinie. Następne trzy rozdziały poświęcone są szczegółowemu opisowi oryginalnych prac badawczych autora: opisowi epitaksji i charakteryzacji warstw CdO, stopów CdMgO w szerokim zakresie składów i na końcu stopom cyfrowym tzn. supersieciom o małym okresie CdO/MgO. Rozprawę kończy podsumowanie całości przeprowadzonych badań.

Rozprawa w całości napisana jest starannie, otrzymane wyniki są szczegółowo udokumentowane i zinterpretowane, prezentowane w kolejnych rozdziałach podzielonych dodatkowo na podrozdziały dedykowane poszczególnym zagadnieniom.

W swojej pracy przedstawia szereg bardzo ciekawych wyników, za najciekawsze należy uznać:

- oznaczenie optymalnych warunków dla osadzania MBE warstw CdO o strukturze NaCl na $m\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- wyznaczenie wpływu podłoża Al_2O_3 na jakość krystalograficzną CdMgO osadzanego MBE – wykazanie, że warstwy CdMgO rosną w kierunkach [111], [110], [100] na podłożach odpowiednio $c\text{-}$, $m\text{-}$, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- wykazanie, że warstwy CdMgO osadzone na $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ są monokrystaliczne,
- wyznaczenie zależności prostej przerwy wzbronionej CdMgO w zależności od zawartości Mg dla warstw osadzanych na różnych podłożach,
- osadzenie supersieci GaO/MgO, o krótkim okresie tzw. stopów cyfrowych CdMgO, o bardzo dużej gładkości powierzchni dla 6ML CdO: 4ML MgO, na podłożach $r\text{-Al}_2\text{O}_3$

W swoich badaniach właściwości strukturalne osadzonych warstw mgr Abinash Adhikari charakteryzował poprzez dyfrakcje promieniowania rentgenowskiego. W przeważającej mierze skan $\theta\text{-}2\theta$ w zakresie 20° - 100° wykonywał dla określenia orientacji krystalograficznej osadzonej warstwy i rozstrzygnięcia czy warstwa nie jest ewentualnie polikrystaliczna. Dodatkowo wykonywał analizę

szerokości refleksu Bragga. Poprzez dopasowanie krzywej Voigta dla wszystkich warstw wyznaczał rozmiary ziaren i poziom mikronaprężeń.

Morfologię powierzchni otrzymanych warstw charakteryzował poprzez badania wykorzystujące AFM, ale również SEM. Dla warstw CdO pomiar gładkości powierzchni R_a wyraźnie różnicował osadzone warstwy w zależności od intensywności strumienia kadmu (BEP [Torr]), jednak dla wszystkich próbek był mniejszy niż 1.05nm, a dla najlepszej zaledwie 0.18nm. Dla warstw stopów CdMgO jak i stopów cyfrowych CdO/MgO parametr R_a był większy, ale też akceptowalnie niski. Najniższa jego wartość w przybliżeniu 1nm była dla warstw CdMgO z ~60% i stopów cyfrowych z 40% zawartością Mg osadzonych na r-Al₂O₃ i zaskakująco dla stopów osadzanych na amorficznym kwarcu. Świadczy to niewątpliwie o dużej wiedzy mgr Abinash Adhikari i jego umiejętnościach osadzania warstw o bardzo gładkich powierzchniach, przydatnych do ewentualnych zastosowań przyrządowych.

W swych pracach badawczych autor rozprawy wspierał się dodatkowo jeszcze innymi technikami charakteryzacji warstw: EDS i SIMS. W szczególności pomocny był EDS, który został użyty zarówno do pomiaru czystości warstw jak również by wykazać, że warstwy stopów CdMgO są homogeniczne i że nie obserwuje w nich przestrzennej niejednorodności składu chemicznego. Co również potwierdza duże umiejętności autora rozprawy.

Badania optyczne otrzymanych warstw były skoncentrowane na pomiarach transmisji i odbicia, a wykorzystywane do zbadania szerokości przerwy energetycznej wykorzystując diagram Tauca, czyli analizując nachylenie krzywej absorpcji w zakresie spektralnym odpowiadającym krawędzi absorpcji międzypasmowej. Pomiarzy te były wykonywane w funkcji parametrów technologicznych. Wyznaczana w ten sposób wartość przerwy energetycznej wahała się w zakresie +/- 0.1eV.

Dla wyjaśnienia tych rozbieżności mgr Abinash Adhikari przeprowadził dodatkowe szczegółowe badania. Wybrane próbki zostały zbadane za pomocą efektu Halla. Pozwoliło to na wyznaczenie koncentracji elektronów i ich ruchliwości. Ponieważ koncentracje elektronów były rzędu 10^{20} cm^{-3} wypełniały zatem dno pasma przewodnictwa - efekt Burstaina Mossa wpływał na zwiększenie energii krawędzi absorpcji. Z drugiej strony pewna ziarnistość warstw wpływała powstawanie ogonów gęstości stanów w przerwie energetycznej opisywanych energią Urbacha, które powodowały przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę niższych energii. Zmierzone energie Urbacha w skrajnych przypadkach przekraczały 1eV. Wykazał zatem, że dwa przeciwstawne zjawiska są odpowiedzialne za rozrzut energii przerwy energetycznej. Oba zaś są zależne od poziomu zdefektowania warstw, które z kolei jest konsekwencją przyjętych warunków wzrostu i użytego podłoża

Ponadto mgr Abinash Adhikari przebadał szerokość przerwy wzbronionej wybranej warstwy CdO osadzonej na kwarcu w funkcji temperatury od 30K do 290K, a stopy cyfrowe w funkcji ciśnienia hydrostatycznego do 5GPa. Wyzначzył też odpowiednie współczynniki temperaturowe i ciśnieniowe.

Wyniki przeprowadzonych prac badawczych, na których oparta jest recenzowana rozprawa zostały opublikowane już w czasopismach o międzynarodowym zasięgu i wysokim współczynnikach wpływu. Mgr Abinash Adhikari, jest pierwszym autorem czterech z nich i czwartym w jednej. *Thin Solid Films*, 780, 139963 (2023); *Acta Phys. Pol. A*, 143, 3 (2023), *Appl. Phys. Lett.*, 121, 242103 (2022); *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 144, 106608 (2022); *Nanoscale Res. Lett.*, 16, 59 (2021);

Jest też współautorem 7 innych publikacji, których jednak nie zaliczył bezpośrednio do swojego dorobku na stopień doktora. Wygłosił też 4 referaty na zagranicznych konferencjach i prezentował 7 plakatów. Był współautorem 10 innych wystąpień na konferencjach krajowych. Był głównym wykonawcą projektu Preludium NCN.

Uwagi szczegółowe do rozprawy

Jakkolwiek wysoko oceniam przedstawioną do recenzji rozprawę do obowiązków recenzenta należy wskazanie słabszych punktów pracy i dostrzeżonych niedociągnięć. Dlatego też czynię to poniżej.

- W opisach procesów epitaksjalnych jak i charakteryzacji otrzymanych próbek CdO/m-Al₂O₃ i CdMgO/ Al₂O₃ brakuje informacji o grubości warstw i ewentualnego wpływu grubości warstw na jakość strukturalną, a także na wyniki charakteryzacji rentgenowskiej warstw. Czy poszerzenie refleksów Bragga w pomiarach rentgenowskich jest skutkiem małej grubości warstw czy istnieniem ziaren wewnątrz warstw ? Znajomość grubości warstw jest konieczna również do oceny rozmiarów ziaren fig. 3.7. Zdumiewające, że grubości warstw podane są w publikacji *Thin Solid Films 780 (2023) 139963*.
Czy gdyby osadzone warstwy były grubsze to poprawie uległa by morfologia powierzchni ? Czy zmianie uległy by jakość krystalograficzna warstw ?
W tym kontekście zapytać trzeba o nukleację warstw, zagadnienie nieporuszone w całości rozprawy. Można oczekiwać, że nukleacja będzie przebiegać inaczej na powierzchniach polarnych i niepolarnych podłożu krystalicznych, a jeszcze inaczej na podłożach amorficznych SiO₂ czy podłożach krzemu. Czy uwzględnienie czasu nukleacji wpłynęłoby na prawidłowość pomiaru grubości ?
- Czy optymalizacja osadzania warstw CdO może być kontynuowana w stronę uzyskania większych prędkości osadzania poprzez jednoczesne zwiększenie strumienia tlenu i kadmu? Prezentowany w pracy (fig. 3.2) zakres prędkości osadzania jest bardzo mały <0.035nm/s co czyni go mało praktycznym.
- Po osadzeniu 7 próbek CdO dla różnych BEP kadmu autor rozprawy analizuje ich parametry fizyczne. Najlepszą morfologię powierzchni miały próbki C4 i C5, były najgładsze (fig. 3.4) jednakże na kolejnych rysunkach fig. 3.12, 3.13, 3.16 brak danych dotyczących tych próbek.
- Czy optymalizacja warunków osadzania MgO na podłożach MgO nie powinna była wyprzedzić badań nad osadzaniem supersieci CdO/MnO ? Homoepitaksja MgO na podłożach MgO wydaje się być najprostszym testem doboru warunków epitaksji warstw.
- Zaletą technologii MBE jest możliwość stosowania urządzeń pomiarowych do diagnostyki *in-situ*. Czy w trakcie, ewentualnie przed lub po procesach do diagnostyki podłoża lub epiwarstw była wykorzystywana refleksyjna dyfrakcja elektronów wysokoenergetycznych RHEED ?
Autor rozprawy wspomina o spektrometrze masowym, rozdział 2.1.2(vi) jednakże nie podaje jaką informację dostarczyło mu to urządzenie. W technologii związków AIII-BV spektrometr masowy ostrzega przed obecnością w reaktorze tlenu i pary wodnej, jakie zanieczyszczenia resztkowe są niebezpieczne w technologii All-O ?
- Rys 3.12 przedstawiający koncentracje i ruchliwość elektronów w próbkach CdO jest zdecydowanie gorszą wersją tego opublikowanego w *Thin Solid Films 780 (2023) 139963*. Wadliwy dobór skal pionowych czynni go nieczytelnym/niezrozumiałym
- Rys 3.17b i d dopasowanie zależności liniowych do punktów eksperymentalnych o tak dużym rozrzucie nie jest uzasadnione.
- W części poświęconej osadzaniu CdO na kwarcu z trudnością trzeba wyszukiwać podstawowej informacji czy użyty kwarc był monokrystaliczny czy amorficzny? Trudność ta występuje również, choć w mniejszym stopniu podczas lektury artykułu w *Acta Physica Polonica, A No. 3 Vol. 143 (2023)*
- Wyniki SIMS przedstawione na fig.3.18c nie wydają się potwierdzać grubości warstwy 490nm, gdyż pomiar głębokości trawienia jest: (1) w jednostkach umownych (arb. units), (2) w przypadku trawienia warstw polikrystalicznych wiązką jonów front trawienia może być nie równy co może skutkować brakiem wyraźnej zmiany sygnału na styku warstwa/substrat, tak jak to jest obserwowane w tym przypadku. Może też zachodzić dyfuzja pierwiastków pomiędzy warstwą a podłożem.
- Próbki CdMgO//SiO₂ i CdMgO//Si zostały nazwane tak samo 1S...5S.
- W kilku miejscach są odwołania do referencji poprzez *author et al.*, bez podania referencji co utrudnia czytanie rozprawy.

Podsumowanie recenzji.

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską mgr Abinash Adhikari oceniam jako bardzo dobrą. Wymienione powyżej niedostatki nie obniżają istotnie wartości pracy.

Uważam, że rozprawa zarówno prezentuje wiedzę ogólną kandydata jak i oryginalne rozwiązanie problemów badawczych zatem na podstawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, ustawa z dnia 20 lipca 2018 r., DzU. 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668 wnioskuje o dopuszczenie do obrony rozprawy doktorskiej.

Jan Muszalski