



Prof. dr hab. inż. Grzegorz Sęk

Wrocław, 28.05.2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Abinasha Adhikariego
pt. „Bandgap tunability and properties of (Cd, Mg)O random alloys and
quasi-ternary alloys - {CdO/MgO} superlattices – obtained by MBE”**

Przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska pana mgr. Abinasha Adhikariego dotyczy wytwarzania technikami epitaksjalnymi oraz kompleksowej charakteryzacji własności strukturalnych, elektronicznych i optycznych warstw tlenku magnezowo-kadmowego. Jest to stosunkowo słabo poznana grupa materiałów o dużym znaczeniu aplikacyjnym, które wymagają dalszych prac rozwojowych, aby spełnić wymagania stawiane przez przyrządy elektroniczne i optoelektroniczne. Dlatego też podjęcie tej trudnej tematyki jest nie tylko istotne poznawczo, ale jest ważną próbą uzupełnienia i usystematyzowania skromnej wciąż wiedzy na temat procesów technologicznych zmierzających do kontroli ich własności na poziomie zbliżonym do bardziej znanych materiałów półprzewodnikowych. Praca koncentruje się na przestrajaniu przerwy wzbronionej oraz na porównaniu własności warstw wzrastanych na różnych podłożach i optymalizacji procesu ich wytwarzania, co możliwe było dzięki połączeniu informacji z pomiarów kilkoma, komplementarnymi technikami eksperymentalnymi wspartymi wynikami obliczeń struktury pasmowej.

Praca jest wyjątkowo obszernym, około dwustustronicowym opracowaniem i napisana jest w języku angielskim. Jej zasadnicza część rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem, w którym podsumowano aktualny stan wiedzy i na tym tle zdefiniowano cele rozprawy. W dalszej części omówiono najważniejsze własności materiałów składowych, czyli CdO oraz MgO, oraz przedstawiono możliwości tworzenia trójskładnikowych stopów stałych wraz z konsekwencjami dla struktury pasmowej i perspektyw aplikacyjnych, głównie w przyrządach optoelektronicznych pracujących w zakresie widzialnym i nadfiolecie. Rozdział drugi poświęcony jest opisowi metod badawczych. Omawia, miejscami wyjątkowo szczegółowo, podstawy technologii wzrostu kryształów metodą osadzania z wiązek molekularnych (MBE). Potem, już bardziej skrótowo, prezentuje zastosowane metody charakteryzacji: dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię sił atomowych, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, wraz z oznaczaniem składu chemicznego (EDX), spektroskopię optyczną (pomiar widm odbicia i transmisji) oraz pomiary elektryczne w konfiguracji efektu Halla.

Rozdział 3 zawiera już wyniki własne Doktoranta dotyczące warstw CdO otrzymanych metodą plasma-assisted MBE na różnych podłożach. Uzyskano warstwy



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



o różnej ziarnistości i chropowatości powierzchni, w zależności od warunków wzrostu. Wstępne badania rentgenowskie dla warstw na Al_2O_3 o różnej orientacji wykazały najmniejsze naprężenia dla wzrostu na płaszczyźnie m , dlatego też takie wybrano do dalszych badań. Przy osadzaniu sterowano strumieniem atomów kadmu w warunkach stałego, nadmiarowego przepływu tlenu, co przekładało się na szybkość wzrostu i w efekcie grubość otrzymanych warstw. Zdjęcia SEM pokazały dobrą jakość powierzchni we wszystkich przypadkach, natomiast na podstawie obrazów AFM wyznaczono chropowatość powierzchni o minimalnej wartości poniżej 0.2 nm dla zakresu średnich szybkości wzrostu (strumienia Cd), lepszą niż znane wartości literaturowe z innych metod. Na podstawie analizy widm wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej wyznaczono najmniejszy rozmiar ziaren dla tego zakresu parametrów. Na podstawie wyznaczonych widm absorpcji oszacowano wartość skośnej i prostej przerwy wzbronionej w otrzymanych warstwach CdO, których zmiany wyjaśniono w oparciu o efekty Bursteina-Mossa i renormalizacji przerwy wzbronionej wynikające z dużej koncentracji nośników swobodnych (najprawdopodobniej na skutek obecności płytkich, defektowych stanów donorowych). We wszystkich przypadkach zarejestrowano ogony Urbacha w absorpcji – wyznaczone energie Urbacha wskazały na spadek koncentracji stanów defektowych w przerwie ze wzrostem strumienia kadmu (warunki bliższe równowagi stechiometrycznej). Pomiary transportowe pozwoliły wyznaczyć koncentrację i ruchliwość nośników. Sprawdzone też możliwość wzrostu warstw na alternatywnych, tańszych podłożach kwarcowych i krzemowych. Jednakże analogiczne badania wykazały gorsze własności strukturalne niż w przypadku warstw na szafirze. Po lekturze tego rozdziału nasunęło mi się następujące pytanie, na które liczę, że Doktorant zechce odpowiedzieć podczas obrony. Czy podejmowano próby pomiaru emisji z tych warstw? Gdyż dopiero uzyskanie luminescencji jest ostatecznym testem dobrej jakości optycznej materiału, szczególnie jeśli rozważane są zastosowania w emiterach promieniowania. Zresztą analogiczne pytanie można postawić w przypadku materiałów trójskładnikowych badanych w następnych rozdziałach.

Rozdziały 4 i 5 stanowią główną część pracy i dotyczą badań na stopami CdMgO. W pierwszym z nich wytworzono warstwy metodą konwencjonalną, tzw. „random alloys”. Zbadano zależność własności warstw od składu chemicznego (kontrolowanego temperaturą komórek efuzyjnych) oraz orientacji kryształu podłoża szafirowego. Uzyskano warstwy w szerokim zakresie zmiany składów (od czystego CdO do $Cd_{0.04}Mg_{0.96}O$). Dane EDX (mapy przestrzenne) pokazały dużą jednorodność składów z pewną tendencją do jej pogorszenia ze wzrostem zawartości Mg (aczkolwiek nieopisaną przez Autora). Natomiast wyniki pomiarów AFM dały najniższe wartości chropowatości powierzchni dla zawartości Mg ok. 60%, niemal niezależnie od wyboru orientacji płaszczyzny wzrostu Al_2O_3 . Zaś analiza skanów XRD dla tego samego zakresu składów potwierdziła jednorodność fazy krystalicznej



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



oraz dała najmniejszą ziarnistość przy wzroście na płaszczyznach r oraz c , i najniższe lokalne naprężenia dla płaszczyzny m . Analiza widm transmisji, analogiczna do tej w rodz. 3, pozwoliła wyznaczyć zależność przerwy wzbronionej od składu, co jest jednym z najważniejszych wyników rozprawy. Na podstawie dopasowania zgodnie z prawem Vegarda wyznaczono tzw. „bowing parameters” (współczynniki wyrażające odstępstwo od zależności liniowej) dla przypadku prostej przerwy wzbronionej. Pokazano także, że energie Urbacha wzrastają ze wzrostem zawartości magnezu, co jest zgodne z większością danych strukturalnych sugerujących pogorszenie jakości warstw dla wysokich koncentracji magnezu.

Analogiczne badania przeprowadzono dla warstw wzrastających na podłożu z amorficznego kwarcu. W tym przypadku chropowatość powierzchni spada ze wzrostem koncentracji Mg, ale zaznaczyć trzeba, że maksymalna jej wartość to 55%, dla której uzyskano R_a na poziomie 1 nm. Dlatego też ostatecznie rezultat ten jest niesprzeczny w wynikami na podłożu szafirowym. W tym przypadku rozmiar ziaren maleje ze wzrostem zawartości Mg, a mikronaprężenia rosną. Z analizy XRD jednak wynika, że jakość krystaliczna tych warstw jest gorsza niż tych na szafirze. Na podstawie widm transmisji (absorpcji) wyznaczono zależność E_g od składu.

Dla warstw na podłożu krzemowym przeprowadzone badania nie były aż tak szeroko zakrojone, jednakże dane strukturalne wskazują na naturę polikrystaliczną materiału, a analiza widma odbicia pozwoliła oszacować przerwy wzbronione (pomiar transmisji był niemożliwy ze względu na nieprzeźroczystość podłoża w badanym zakresie widmowym).

Na zakończenie rozdziału podsumowano całościowo uzyskane rezultaty, wskazując na podłoża szafirowe (na płaszczyźnie m) jako „optymalne” do wzrastania warstw CdMgO metodą PA-MBE. Przedyskutowano też dalsze możliwości poprawy jakości warstw. Ważnym elementem podsumowania było wykreślenie zależności prostej przerwy wzbronionej od składu dla wszystkich badanych przypadków i zastosowanych podłoży. Szkoda, że nie pokuszono się o dopasowanie tej zależności. Aczkolwiek podkreślić trzeba, że jest ona obciążona pewnymi czynnikami zależnymi od warunków wzrostu jak lokalne naprężenia czy koncentracja defektów i koncentracja nośników swobodnych, i być może dlatego Autor powstrzymał się od takiej analizy. Lektura tego rozdziału nasunęła następujące pytania/wątpliwości:

1. Autor nie komentuje tego, że uzyskane dane nt. wartości prostej przerwy wzbronionej dla najwyższych zawartości Mg, ani też wykreślone zależności od składu (w tym dopasowania) nie dążą w granicznym przypadku do 7.5 eV jak należałoby oczekiwać dla czystego MgO, a kończą się na wartościach ok. 5.5 eV (swoją drogą dlaczego na rys. 4.27 pominięto punkt 6.15 eV uzyskany dla warstw na Si?). W ten sposób



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



niejako z definicji uzyskane zależności niedoszacowują E.g. Jak Autor wytłumaczy tak duże rozbieżności?

2. Wszędzie tam, gdzie z prostej analizy wykresów współczynnika absorpcji (w odpowiedniej skali) wynikało podejrzenia istnienie wkładu od przejść przez przerwę skośną Autor wyznaczał jej wartość (nawet dla dużych zawartości Mg). Ale przejście od CdO o przerwie skośnej, do MgO o przerwie prostej powinno przy pewnych zawartościach magnezu dawać wyłącznie przerwę prostą. Odnosi się wrażenie, że Autor nieco na siłę doszukiwał się zawsze wkładu do absorpcji związanego z przerwą skośną. Liczę na obszerniejszą dyskusję tego wątku na obronie.
3. Ciekawym by też było zrozumieć efekt „starzeniowy” materiału, o którym mowa na str. 102 (spadek transmisji w pomiarach powtórzonych po dwóch latach).

W rozdziale piątym badano warstwy otrzymane metodą „digital alloy” czyli poprzez wzrastanie supersieci ultracienkich warstw (o grubościach nanometrowych), które efektywnie dają (symulują) materiał o danym składzie średnim, regulowanym grubością podwarstw CdO (od 1 do 10 monowarstw) przy stałej grubości MgO (4 monowarstwy). Zastosowano podłoża szafirowe, o różnych orientacjach, oraz MgO. Tworzenie się supersieci potwierdzono jednoznacznie w obrazach wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a strukturę krystaliczną, zmianę stałej sieciowej oraz grubości warstw zweryfikowano w pomiarach XRD. Najlepszą jakość krystaliczną uzyskano dla warstw na powierzchni r szafiru. Obrazy AFM pokazały bardzo niską chropowatość powierzchni – dla supersieci o zbliżonych grubościach podwarstw CdO i MgO wzrastanych na szafirze (na płaszczyznach r oraz c) uzyskano imponująco gładkie powierzchnie - wartości R_a na poziomie 0.2 nm. Trochę słabszą częścią tego rozdziału są widma optyczne, które są skomplikowane i ewidentnie nastroczały trudności w analizie. To zaś przełożyło się na mocno ograniczoną wiarygodność wyznaczonych wartości przerw wzbronionych. Dodatkowo, rezultaty te nie znalazły potwierdzenia w wynikach obliczeń (wykonanych przez dr. hab. Pawła Strąka metodą funkcjonalu gęstości DFT). Na rysunku 5.18 naszkicowano co prawda schematycznie podpasma, których powstania się spodziewamy w takich supersieciach, ale jednak zabrakło trochę wyników obliczeń, które by dały obraz ilościowy nt. energii i szerokości tych podpasam. Wydaje się, że model k-p byłby do tego celu wystarczający. Zresztą ta część dyskusji jest bardziej chaotyczna i nieprecyzyjna. Autor zdaje się dość losowo przeskakiwać z języka efektywnego kryształu na język kwantowego ograniczenia przestrzennego i supersieci jako wielokrotnej studni kwantowej. Jednak w eksperymencie spodziewamy się obserwować po prostu przejścia optyczne pomiędzy stanami podpasam w supersieci (w punktach krytycznych, również na granicy strefy Brillouina supersieci). Zresztą być może taki właśnie charakter przejść optycznych jest powodem bardziej złożonych widm transmisji niż w



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



przypadku warstw typu „random alloy”. Liczę, że kandydat zechce podjąć ten wątek w trakcie dyskusji na obronie.

Ostatnia część tego rozdziału dotyczy badania zależności krawędzi absorpcji od ciśnienia hydrostatycznego dla supersieci otrzymanej na płaszczyźnie r szafiru o jednakowych grubościach podwarstw CdO i MgO – czyli dla próbki o najlepszej jakości strukturalnej. Wyznaczono zależność podstawowego przejścia optycznego w funkcji ciśnienia w zakresie do 6 GPa, która do ok. 4 GPa jest w przybliżeniu liniowa, co pozwoliło wyznaczyć współczynnik ciśnieniowy przerwy wzbronionej. Autor dyskutuje możliwe przyczyny odstępstwa od liniowości dla wyższych ciśnień. Ostatecznie, pomimo pewnych niejasności dotyczących własności optycznych badanych supersieci, niewątpliwym sukcesem tej pracy było uzyskanie materiału odpowiadającego stopowi trójskładnikowemu CdMgO o bardzo dobrej jakości strukturalnej.

Rozprawa zakończona jest krótkim podsumowaniem najważniejszych jej wyników wraz z perspektywą dalszych badań (np. kontroli domieszkowania warstw) w kontekście praktycznego zastosowania w przyrządach elektronicznych i optoelektronicznych. Praca jest w ogólności napisana poprawnie merytorycznie i językowo, choć drobne błędy językowe można znaleźć. Autor nie ustrzegł się też pewnych usterek technicznych lub redakcyjnych, których przykłady z obowiązku recenzenta podaję poniżej:

- Autor pisze czasami o zakresie widzialnym dla energii/długości fal przypadających w podczerwieni (np. na str. 53 - 1.2 i 0.8 eV).
- Aby poprawnie ocenić skalę zmian wysokości na takich rysunkach jak 3.4 przydatna była by odpowiednia skala barwna.
- Autor chyba niepotrzebnie powtarza niektóre opisy, np. gdy w każdym z rozdziałów wprowadza czytelnika do tych samych metod pomiarowych i uzasadnia po raz kolejny dlaczego ważnym jest aby zbadać np. chropowatość powierzchni, etc.
- Nie jest jasnym dlaczego w niektórych podrozdziałach nie wykonano pewnych podstawowych badań wykonywanych w innych (np. mapowania EDX dla warstw na krzemie w rozdziale 4). Być może miało to swoje uzasadnienia, ale Autor poskąpił czytelnikowi choć krótkiego komentarza.
- Na rysunkach 3.13 i 3.16 nie uwzględniono danych dla próbek C4 i C5, i nie wyjaśniono dlaczego.
- Autor nie podaje grubości warstw, chociaż ewidentnie miał możliwość ich wyznaczenia (zresztą na str. 58 wspomniano o grubościach wyznaczanych z obrazów SEM). Przykładowe dane (SEM i SIMS) pokazane są tylko na rys. 3.18.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



- Szkoda, że rysunków z mapami jednorodności składu z EDX nie pokazano w większej skali, aby czytelnik mógł samodzielnie ocenić różnice pomiędzy poszczególnymi przypadkami. A tak był niemal wyłącznie zdany na komentarz Autora. Swoją drogą, nie podano jaka była rozdzielczość przestrzenna tego pomiaru.
- Str. 75: „and ΔE_{BGN} is the renormalizing effect caused by the bandgap” → „and ΔE_{BGN} is the renormalizing effect caused by interactions”.
- Energie BGW oraz BGN podano w tabeli 3.2 z dokładnością do 0.01 meV, co z pewnością nie mogło być osiągnięte (o co najmniej 2 rzędy).
- W wynikach obliczeń na str. 148 nie uwzględniono przypadku o grubości 1ML CdO, i nie wiadomo dlaczego.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, iż wymienione drobne wątpliwości merytoryczne ani też usterki redakcyjne, nie obniżają dużej wartości naukowej i aplikacyjnej uzyskanych przez pana mgr. Abinasha Adhikariego rezultatów, których istotna część stała się podstawą pięciu publikacji. Trzeba tu podkreślić, iż niektóre z rozwiązań zostały zastosowane po raz pierwszy w skali globalnej, dzięki czemu Autor zgromadził unikalną wiedzę nt. własności warstw CdMgO. Rozprawa bez wątpienia wnosi istotny wkład do badań nad otrzymywaniem i kontrolą własności tego mało znanego materiału. Dlatego też moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a jej treść potwierdza, że Kandydat posiada także ugruntowaną ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Powyższe wypełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie pana mgr. Abinasha Adhikariego do publicznej obrony.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Doświadczalnej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kfd@pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434