



Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
Zakład Spektroskopii Optycznej

Piotrowo 3, 60-965 POZNAŃ
tel.: +48 61 665 3247, fax.: +48 61 665 3164

dr hab. Dobrosława Kasprowicz, prof. PP

Poznań, 10 lutego 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anastasii Lysak

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

Praca została zrealizowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

Promotor: **prof. IF PAN dr hab. Ewa Przeździecka**

Promotor pomocniczy: **dr Aleksandra Wierzbicka**

Badania związków półprzewodnikowych typu II-VI mają wieloletnią tradycję, ze względu na ich atrakcyjne właściwości fizyczne, dające duże możliwości zastosowań w układach elektronicznych i optoelektronicznych. Dynamiczny rozwój technologii wzrostu i charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych o właściwościach optycznych trwa od ponad 30 lat i związany jest z coraz doskonalszymi metodami ich otrzymywania. Istotny postęp w wytwarzaniu nowych struktur półprzewodnikowych związany jest z zastosowaniem metod wzrostu epitaksjalnego, umożliwiających kontrolowany wzrost cienkich warstw półprzewodników o wysokiej jakości krystalograficznej, także wytwarzanie doskonałej jakości zaawansowanych układów półprzewodnikowych, w tym półprzewodnikowych heterostruktur i studni kwantowych o wysokiej jakości i oczekiwanych parametrach. Zagadnienia zawarte w przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej mgr A. Lysak wpisują się w nurt poszukiwań coraz doskonalszych struktur związków półprzewodnikowych do zastosowań w zaawansowanych układach optoelektronicznych nowej generacji. Głównym celem przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, wzrost i charakteryzacja niedomieszkowanych i domieszkowanych *in situ* jonami Eu^{3+} struktur wielowarstwowych opartych na warstwach ZnO i CdO (supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$), wzrastających na podłożach szafirowych Al_2O_3 przy użyciu techniki epitaksji z wiązek molekularnych MBE.

Rozprawa doktorska mgr A. Lysak zawiera 196 stron i składa się ze wstępu (cel i motywacja), 6 numerowanych rozdziałów, podsumowania (wnioski) oraz obszernej bibliografii (273 pozycje literatury). Praca zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim, spis publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktorantki, spis stosowanych w pracy skrótów oraz listę badanych struktur z wyznaczonymi wartościami stałych sieci oraz przerwy energetycznej (Tabela str. 178). Zasadnicza część pracy poprzedzona została wstępem, w którym opisano główny cel rozprawy doktorskiej oraz podjęte zadania badawcze: 1. znalezienie optymalnych warunków wzrostu wysokiej jakości supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ metodą PA-MBE na podłożach szafirowych oraz charakteryzacja ich właściwości za pomocą technik XRD, TEM, SIMS, foto- i katodoluminescencji, 2. wyjaśnienie wpływu szybkiego wygrzewania na właściwości strukturalne i optyczne supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, w tym na rozkład Cd, 3. znalezienie optymalnych warunków wprowadzenia jonów Eu^{3+} metodą *in situ* do supersieci opartych na warstwach ZnO i CdO przy użyciu PA-MBE w celu osiągnięcia wydajnej emisji czerwonej, 4. zbadanie mechanizmów aktywacji jonów Eu^{3+} w supersieciach opartych na warstwach ZnO i CdO w celu zwiększenia wydajności emisji czerwonej.

W **rozdziale 1** Autorka opisuje właściwości fizyczne wybranej grupy związków półprzewodnikowych II-VI (związki pierwiastków z grupy II (Zn, Cd, Hg) oraz VI (O, S, Se, Te)), istotne w kontekście ich zastosowań w optoelektronice i elektronice. W szczególności, Autorka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący wybranych właściwości ZnO, CdO oraz MgO, w tym opisuje strukturę krystalograficzną, strukturę pasmową, właściwości luminescencyjne oraz rodzaje defektów

występujących w strukturze ZnO oraz CdO (luki, atomy międzywęzłowe, defekty anty-położeniowe). W dalszej części rozdziału opisano wybrane właściwości fizykochemiczne stopów trójskładnikowych $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ oraz $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ (gdzie x i y oznaczają odpowiednio zawartość Cd i Mg), w tym strukturę krystalograficzną, strukturę pasmowa, przerwę energetyczną, właściwości luminescencyjne oraz wpływ warunków wzrostu i zawartości Cd lub Mg na otrzymywane struktury. Opisano także wpływ zawartości Cd na przerwę energetyczną stopu $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ (ogranicza możliwość inżynierii przerwy energetycznej w pełnym zakresie energii od 3.3 eV (dla czystego ZnO) do 7.8 eV (dla czystego MgO)). Zmiana zawartości Mg w stopie trójskładnikowym $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ umożliwia projektowanie przerwy energetycznej, co pozwala pokryć szeroki zakres emisji/absorpcji promieniowania obejmujący UV-A (320 - 400 nm), UV-B (280 - 320 nm) oraz UV-C (200 - 280 nm). Stopy trójskładnikowe $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ przy niższych zawartościach Cd mają tendencję do zachowania struktury wurcytu (heksagonalna) ZnO, gdzie atomy Cd mogą zastępować atomy Zn w sieci. Przy wyższych zawartościach Cd stopy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ mogą krystalizować w strukturze soli kuchennej (kubicznej). Główny problem technologiczny dotyczy otrzymania jednofazowego stopu $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ o wysokiej zawartości Cd (bez separacji faz ZnO/CdO). Także w przypadku stopów $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ różnice w strukturze krystalicznej ZnO i MgO prowadzą do separacji faz, co utrudnia wytwarzanie jednofazowych stopów $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ w strukturze wurcytu (heksagonalnej).

Dobór literatury w tej części pracy jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w zakresie realizowanego tematu.

W **rozdziale 2** scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne pierwiastków ziem rzadkich (17 pierwiastków w tym 2 skandowce (skand i itr) oraz lanatanowce). W szczególności, w rozdziale opisano:

- charakterystyczną konfigurację elektronową lantanowców oraz degenerację poziomów elektronowych wynikającą z oddziaływania kulombowskiego oraz sprzężenia spin-orbita i spin-sieć (efekt Starka),
- właściwości luminescencyjne jonów ziem rzadkich,
- metody domieszkowania półprzewodników II-VI jonami ziem rzadkich oraz mechanizmy związane z luminescencją jonów ziem rzadkich w półprzewodnikach,
- właściwości jonów Eu^{3+} (opis konfiguracji elektronowej, schemat struktury poziomów energetycznych z dopuszczalnymi emisjami promieniowania w zakresie UV/VIS oraz opis mechanizmu poszczególnych emisji związanych przejściami pomiędzy poziomami energetycznymi zgodnie z regułami wyboru),
- wybrane właściwości ZnO domieszkowanego jonami Eu^{3+} na podstawie literatury (struktura krystalograficzna, wyniki teoretycznych obliczeń gęstości stanów elektronowych w kontekście pułapkowania elektronów w pasmie domieszkowym ZnO oraz powstawania defektów (luki tlenowe),
- luminescencja ZnO domieszkowanego jonami Eu^{3+} (dyskusja dotycząca widm wzbudzenia oraz emisji układów $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ na podstawie wyników otrzymanych przez innych autorów z literatury).

Bardzo dobre opracowanie na podstawie literatury mechanizmu luminescencji układów utworzonych z półprzewodników II-VI domieszkowanych jonami ziem rzadkich, w tym w szczególności układu ZnO domieszkowanego jonami Eu^{3+} .

W **rozdziale 3** opisano heterostrukтуры półprzewodnikowe utworzone z warstw materiałów półprzewodnikowych o różnych wartościach przerwy energetycznej, ułożonych naprzemiennie. Przy odpowiedniej sekwencji ułożenia półprzewodników w heterostrukturach warstwy o mniejszej wartości energii przerwy energetycznej tworzą studnie kwantowe (QW), a warstwy o szerszej wartości energii przerwy energetycznej pełnią funkcję bariery potencjału. W zależności od grubości warstw półprzewodników oraz ich ilości, otrzymywane są heterostrukтуры takie jak: symetryczne lub asymetryczne podwójne studnie kwantowe (QW), wielostudnie kwantowe (MQW) lub supersieci (SL). Heterostrukтуры dzielą się na kilka typów w zależności od wzajemnego ułożenia pasm półprzewodników. Właściwości SLs oraz MQWs można modyfikować, poprzez zmiany grubości i składu warstw lub wprowadzając domieszki do studni kwantowych lub barier. W szczególności, połączenie warstw CdO i MgO z warstwami ZnO prowadzi do formowania heterostruktur typu I, przy czym warstwy CdO w strukturach ZnO/CdO pełnią funkcję studni kwantowych, natomiast warstwy MgO – barier w strukturach ZnO/MgO. W supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ przerwa energetyczna ZnO wynosi ~3.30 eV podczas gdy przerwa energetyczna CdO ~2.6 eV. W rozdziale tym przedstawiono także wybrane właściwości heterostruktur ZnO/Zn(Cd,Mg)O, w tym głównie analizowano strukturę

krystalograficzną, strukturę pasmową, przerwę energetyczną oraz właściwości luminescencyjne dla heterostruktur ZnO/Zn(Cd,Mg)O opisanych w literaturze. Z literatury wynika, że heterostruktury domieszkowanych jonami Eu^{3+} , w szczególności supersieci oparte na warstwach Zn(Cd)O, nie są dostatecznie zbadane. Nieliczne badania heterostruktur ZnO/Mg(Zn)O domieszkowanych jonami Eu^{3+} wskazują na ich potencjalne wykorzystanie w optoelektronice.

W **rozdziale 4** opisano metody wzrostu i techniki pomiarowe zastosowane do charakteryzacji właściwości strukturalnych i optycznych badanych warstw ZnO, stopów Zn(Cd,Mg)O oraz heterostruktur. W celu uzyskania wysokiej jakości struktur półprzewodnikowych z minimalną zawartością defektów, stosuje się następujące metody wzrostu epitaksjalnego: impulsowe osadzanie laserowe (PLD), chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), CVD z użyciem związków metaloorganicznych (CVD – MOCVD) oraz epitaksja z wiązek molekularnych (MBE). Do otrzymania badanych w pracy doktorskiej struktur półprzewodnikowych zastosowano technikę MBE. W **podrozdziale 4.1 Epitaksja z wiązek molekularnych** opisano proces epitaksji metodą MBE (w tym mechanizmy wzrostu homo- i heteroepitaksjalnego) a także zawarto szczegółowy opis układu do osadzane metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym PA-MBE Compact 21, znajdującego się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, który został wykorzystany do otrzymania struktur opartych na warstwach ZnO i Zn(Cd,Mg)O niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu^{3+} badanych w rozprawie doktorskiej. W **podrozdziale 4.1.3** opisano warunki wzrostu metodą MBE cienkich warstw tlenkowych: ZnO, CdO, MgO, stopy $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ i $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mg}_y\text{O}$ oraz stosowane podłoża do wzrostu ww. warstw epitaksjalnych. Do otrzymania ww. struktur zastosowano podłoża szafirowe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, m - oraz $r\text{-Al}_2\text{O}_3$. W rozdziale tym opisano parametry struktury, wybrane właściwości fizyczne podłoża Al_2O_3 oraz opisano szczegółowo struktury otrzymane w wyniku wzrostu epitaksjalnego warstw ZnO na Al_2O_3 o różnej orientacji. Stwierdzono, że podłoża Al_2O_3 o orientacji a i m są najbardziej odpowiednie dla otrzymania warstw epitaksjalnych oraz struktur kwantowych o wysokiej jakości krystalicznej. Do analizy struktur wielowarstwowych $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$ oraz $\{\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{Cd,Mg})\text{O}\}_n$ niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu^{3+} , otrzymanych metodą PA-MBE w laboratorium IF PAN, zastosowano następujące techniki pomiarowe: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), katodoluminescencja (CL), spektroskopia fotoluminescencyjna (PL), dyfrakcja rentgenowska (XRD), wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (HR-XRD), spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii do badań składu (EDX), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, HR-TEM), w tym tryby pracy STEM/HAADF oraz spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS). W rozdziale opisano także zastosowany w badaniach proces szybkiego wygrzewania (RTP), stosowany w celu poprawy struktury krystalicznej, aktywizacji jonów RE oraz zwiększenia wydajności emisji.

Ta część pracy została opracowana bardzo dobrze, jest dobrze osadzona w literaturze, bogato ilustrowana i w mojej opinii może być przydatna dla studentów zajmujących się syntezą cienkich warstw metodą wzrostu epitaksjalnego (MBE), ale także stosujących pozostałe ww. techniki pomiarowe.

W **rozdziale 5** opisano proces wzrostu oraz scharakteryzowano supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$, osadzone metodą epitaksji PA-MBE na podłożach Al_2O_3 o orientacji m , c oraz r . Do badań przygotowano dwie serie próbek: seria A (CdO jest pierwszą podwarstwą, od której rozpoczyna się struktura supersieci) oraz seria B (ZnO jest pierwszą podwarstwą, od której rozpoczyna się struktura supersieci). Otrzymane struktury: $\text{A1}/\{6\times\text{CdO}/1\times\text{ZnO}\}_{25}$, $\text{A2}/\{6\times\text{CdO}/3\times\text{ZnO}\}_{25}$, $\text{A3}/\{3\times\text{CdO}/6\times\text{ZnO}\}_{25}$, $\text{B1}/\{6\times\text{ZnO}/1\times\text{CdO}\}_{20}$, $\text{B2}/\{6\times\text{ZnO}/3\times\text{CdO}\}_{18}$, $\text{B3}/\{3\times\text{ZnO}/6\times\text{CdO}\}_{25}$ różnią się grubością podwarstw (czas osadzania warstwy podany w minutach) i/lub liczbą par CdO i ZnO. Dla ww. supersieci wykonano następujące badania:

- metodą XRD (stwierdzono współistnienie struktury heksagonalnej i kubicznej z wyjątkiem próbki B1; wyznaczono średnie stałe sieci krystalicznych a i c w strukturze heksagonalnej i parametr a_{cub} dla struktury kubicznej; dla wybranych próbek A1, A2, A3 i B1 osadzanych na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ wykonano pomiary metodą HR-XRD (obecność pików satelitarnych na dyfraktogramach HR-XRD dla ww. supersieci świadczy o wysokiej jakości krystalograficznej otrzymanych struktur (stwierdzono, że podłoża szafirowe o orientacji m są najbardziej odpowiednimi podłożami do osadzania supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$),
- pomiary profili głębokościowych Cd, Zn i O metodą SIMS (potwierdzono powstanie struktury okresowej, niezależnie od orientacji użytego podłoża Al_2O_3),

- korzystając z zarejestrowanych widm transmisji oraz przy zastosowaniu metody Tuca, dla ww. supersieci wyznaczono wartości przerwy energetycznej E_g (przerwa energetyczna ww. supersieci maleje wraz ze wzrostem grubości podwarstwy CdO, niezależnie od orientacji podłoża oraz podwarstwy, od której zaczyna się struktura supersieci)
- w celu szczegółowej analizy rozkładu Cd przed i po procesie RTP zbadano supersieci serii A i B osadzone na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ metodami EDX, SIMS oraz profilowania energetycznego z użyciem CL. Ponadto, wybrane supersieci zostały również zbadane techniką TEM (HR-TEM). Na podstawie zarejestrowanych wysokorozdzielczych obrazów HR-TEM przekrojów poprzecznych wybranych supersieci analizowano strukturę, grubości podwarstw ZnO lub CdO, stopień dopasowania sieciowego, obecność defektów/zbliźniaczeń. Badania wybranych supersieci przeprowadzone przy użyciu mikroskopii TEM potwierdziły wysoką jakość analizowanych struktur. Na obrazach STEM widoczna jest okresowa struktura supersieci. Skład atomowy ww. supersieci zbadano metodą EDX,
- w celu szczegółowej analizy rozkładu atomów Cd po wygrzewaniu w temperaturze 900°C przez 5 minut w atmosferze O_2 , zastosowano pomiary SIMS oraz profilowanie energetyczne z wykorzystaniem CL w niskich temperaturach. Aby oszacować głębokość wnikania elektronów w badane struktury, wykonano symulacje Monte-Carlo dla różnych wartości napięcia przyspieszającego (AV) za pomocą oprogramowania Casino v 2.4.8.1159. Widma CL supersieci serii A i B po procesie wygrzewania w ww. warunkach, wzbudzone wiązką elektronową o różnych energiach kinetycznych porównano z profilami głębokościowymi SIMS pierwiastków Cd, Zn i O dla odpowiednich supersieci. Stwierdzono, że w przypadku wszystkich analizowanych supersieci zawartość Cd w pobliżu powierzchni jest mniejsza niż w obszarach przy podłożu supersieci, co świadczy o segregacji Cd i powstaniu stopów o odmiennym składzie na różnych głębokościach.

W **podrozdziale 5.4** opisano wpływ temperatury wzrostu na właściwości supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$. Badania wykonano dla serii próbek osadzonych na podłożach Al_2O_3 o orientacji m i c , w 5-ciu temperaturach z zakresu 360–550°C. Wykonano próbki $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ o następujących parametrach: czas osadzania podwarstw ZnO i CdO trwał 6 i 1 minutę, położono 30 warstw ZnO i CdO, czas osadzania górnej warstwy ZnO (zapobiegającej wyparowaniu Cd z górnych warstw supersieci) wynosił 10 minut. Dla ww. próbek wykonano następujące badania:

- metodą XRD oraz TEM - stwierdzono, że supersieć $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzona na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 360°C ma lepszą jakość krystalograficzną niż supersieci wyhodowane w wyższych temperaturach (większa liczba pików satelitarnych na krzywych dyfrakcyjnych $2\theta\text{-}\omega$ / HR-TEM). W przypadku supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, supersieć o najlepszej jakości otrzymano w temperaturze 450°C (dobrze widoczne piki satelitarne na krzywych dyfrakcyjnych $2\theta\text{-}\omega$ /HRTM); ponadto, stwierdzono, że supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzone w niższych temperaturach mają mniejszą liczbę zblźniaczeni, wyznaczono stałe sieci krystalicznej a i c supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych w różnych temperaturach na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, scharakteryzowano mikrostrukturę/morfologię wybranych supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ wyhodowanych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ stosując mikroskop TEM w trybie STEM/HAADF – stwierdzono, że przekroje STEM/HAADF supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$, osadzonych w najniższej 360°C i najwyższej 550°C temperaturze, potwierdzają obecność okresowej struktury wielowarstwowej oraz, że supersieć $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzona w temperaturze wzrostu 360°C wykazuje najlepszą jakość struktury okresowej (potwierdzenie wyników XRD),
- zmierzono profile głębokościowe SIMS pierwiastków Cd, Zn oraz O,
- zmierzono widma luminescencji w niskiej temperaturze (~ 10 K) oraz w funkcji temperatury (w przedziale 9-290K), stwierdzono, że w widmach emisji we wszystkich strukturach dominuje emisja w zakresie UV (około 3.370 eV) pochodząca od podwarstw czystego ZnO ze struktury supersieci,
- z widm transmisji wyznaczono wartość przerwy energetycznej (metodą Tauca) ww. supersieci; dla analizowanych próbek E_g zmienia się w zależności od zastosowanej temperatury podłoża w zakresach 3.253-3.263 eV w przypadku supersieci osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz 3.251-3.263 eV dla supersieci osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$; ponadto, E_g supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest mniejsza niż E_g supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$; E_g supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{30}$ zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury podłoża od 360 do 550°C (zwiększenie ilości defektów w badanych strukturach).

W **podrozdziale 5.5** opisano wpływ wygrzewania supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (seria próbek osadzanych w 5-ciu temperaturach z zakresu 360–550°C) metodą RTP (w temperaturze 900°C w atmosferze O_2 przez 5 minut) na wybrane właściwości strukturalne, luminescencyjne oraz optyczne. Dla ww. próbek wykonano następujące badania:

- metodą XRD/ na dyfraktogramach rentgenowskich θ - 2θ dominujący pik XRD ZnO/CdO 10.0 jest przesunięty ku większym wartościom kątów Bragga w porównaniu ze strukturami przed wygrzewaniem (*as-grown*), prawdopodobnie z powodu interdyfuzji atomów, obliczono parametry sieci a i c obliczone, stwierdzono, że wygrzewanie ww. supersieci w 900°C nie zmienia wartości stałych sieci a i c ; dla supersieci po wygrzewaniu w 900°C odnotowano zmniejszenie stałej sieci krystalicznej a oraz zwiększenie stałej sieci krystalicznej c w porównaniu do wartości dla struktur *as-grown* (dyfuzja atomów Cd w ww. supersieciach po procesie RTP),
- profilowanie głębokościowe SIMS,
- zarejestrowano widma PL w niskiej temperaturze (~ 10 K) – zaobserwowano istotne zmiany w widmach supersieci wraz ze zmianą temperatury wzrostu struktur, dla próbek po wygrzewaniu w supersieciach zaobserwowano pasmo przykrawędziowe (NBE) w położeniu 3.310-3.330 eV, a także szerokie pasmo defektowe w zakresie energii 2.750-3.250 eV o różnej intensywności względem linii NBE; piki emisyjne NBE są poszerzone i przesuwają się ku czerwieni w porównaniu do linii emisyjnych supersieci *as-grown* (zmiana wartości przerwy energetycznej spowodowana jest wygrzewaniem, które powoduje formowanie stopu trójskładnikowego na skutek dyfuzji atomów Zn i Cd do sąsiednich warstw), w supersieciach osadzonych w wyższych temperaturach zaczyna dominować emisja przypisana defektom,
- na podstawie zarejestrowanych widm transmisji wyznaczono E_g , po wygrzewaniu wartość E_g jest mniejsza w porównaniu do wartości dla supersieci *as-grown* (formowanie stopów trójskładnikowych ZnCdO w wyniku wbudowania Cd do podsieci ZnO w wyniku interdyfuzji).

W **podrozdziale 5.6** opisano wpływ wygrzewania w różnych temperaturach na właściwości supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{30}$ osadzonych na podłożu $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ stosując techniki opisane dla badań przedstawione w podrozdziale 5.5.

Z cytowanych w tej części rozprawy doktorskiej publikacji Doktorantki wynika, że mgr A. Lysak od roku 2021 aktywnie włączyła się w nurt badań dotyczących wytwarzania metodą wzrostu epitaksjalnego oraz charakteryzacji związków półprzewodnikowych, w tym w szczególności supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_n$. Wybrane wyniki badań przedstawione w podrozdziale 5.3 są zawarte w publikacji (30), w której mgr A. Lysak jest współautorem oraz w pracy (186), w której jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym. Wybrane wyniki dotyczące badań opisanych w podrozdziale 5.4 są zawarte w publikacji (186), w której mgr A. Lysak jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym. Wybrane wyniki dotyczące badań przedstawione w podrozdziale 5.5 są zawarte w publikacji (187), w której mgr A. Lysak jest współautorem.

W **rozdziale 6** opisano wyniki badań supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ i $\{\text{Zn}(\text{Cd})\text{O}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} metodą *in situ* wytwarzanych metodą PA-MBE. Badania struktury krystalograficznej, morfologii, składu atomowego, właściwości luminescencyjnych, optycznych oraz przerwy energetycznej ww. próbek wykonano metodami: XRD, HR-XRD, TEM, HR-TEM, STEM/HAADF, EDX, SIMS, CL oraz PL. W szczególności:

- w podrozdziale 6.1 opisano wyniki badań supersieci $\{\text{ZnO}/\text{CdO}\}_{25}$ o różnej grubości podwarstw ZnO (bariery potencjału) oraz $\text{CdO}:\text{Eu}^{3+}$ (studnie kwantowe) wyhodowanych w temperaturze 360°C na podłożach $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ (próbki M1, M2, M3 oraz M4),
- w podrozdziale 6.2 opisano wyniki badań wpływu wysokości bariery w supersieciach $\{\text{ZnCdO}:\text{Eu}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ na wydajność emisji jonów Eu^{3+} . W tej części rozprawy doktorskiej porównano właściwości supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO}/\text{ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych *in situ* jonami Eu^{3+} . Badane supersieci były wygrzane w temperaturze 700°C w atmosferze O_2 przez 1 minutę. Supersieci $\{\text{ZnCdO}/\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}\}_{22}$ domieszkowane jonami Eu^{3+} osadzono na podłożu $m\text{-Al}_2\text{O}_3$. W strukturach oznaczonych jako 1A i 2A (seria A) ZnO jest barierą potencjału, w próbkach oznaczonych jako 1B i 2B (seria B) ZnMgO stanowi barierę potencjału. Czas osadzania podwarstw wynosił 2 minuty dla wszystkich struktur, podwarstwy $\text{ZnCdO}:\text{Eu}^{3+}$ oraz $\text{Zn}(\text{Mg})\text{O}$ powtórzono 22 razy. Ww. supersieci różnią się zawartością Cd i Mg, co zostało osiągnięte poprzez zmianę temperatury odpowiednich komórek efuzyjnych. Różna zawartość Cd i Mg wpływa na wysokość bariery i studni kwantowych,

- w podrozdziale 6.3 przedstawiono wyniki dotyczące wpływu temperatury wygrzewania supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji jonów Eu^{3+} . Badane próbki były wygrzewane w temperaturach 700, 800 oraz 900°C przez 1 minutę w atmosferze O_2 . Opisane w tym rozdziale supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu13nm/ZnMgO12.5nm}\}_{22}$ oraz $\{\text{ZnCdO:Eu10.5nm/ZnMgO10nm}\}_{22}$ oznaczono odpowiednio jako struktury S1 i S2. Dodatkowo, w celu symulacji danych eksperymentalnych pomiarów XRD supersieci $\{\text{ZnCdO:Eu/ZnMgO}\}_{22}$ zastosowano program MROX 2.0 (Multiple Reflection Optimization package for X-ray diffraction) w ramach współpracy z dr. Sérgio Nuno Canteiro de Magalhães (Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico). Program MROX 2.0, oparty na dynamicznej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich, umożliwia określenie różnych właściwości fizycznych struktur wielowarstwowych, takich jak grubość podwarstw oraz chropowatość interfejsów na podstawie danych XRD.
- w podrozdziale 6.4 przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływ rozmieszczenia jonów Eu^{3+} w supersieciach $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji jonów Eu^{3+} wykonane dla następujących próbek selektywnie domieszkowanych w różnych części supersieci $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$: obszarów studni kwantowych ZnCdO (próbka C1), obszarów barier ZnMgO (próbka C2) oraz całej struktury, obejmukacej zarówno bariery i studnie kwantowe (próbka C3),
- w rozdziale 6.5 opisano wyniki badań wpływu grubości podwarstw ZnCdO i ZnMgO supersieci $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ na wydajność emisji jonów Eu^{3+} wykonane dla próbki D1 (podwarstwy ZnCdO:Eu³⁺ osadzano w czasie 3 minut, a podwarstwy ZnMgO 1 minutę) oraz próbki D2 (warstwę ZnCdO:Eu³⁺ osadzano przez 1 minutę, a ZnMgO przez 3 minuty). Jony Eu^{3+} wprowadzono do studni kwantowej ZnCdO podczas wzrostu. Warstwy ZnCdO:Eu³⁺ oraz ZnMgO powtórzono 22 razy, Grubości podwarstw ZnCdO:Eu³⁺ oraz ZnMgO oszacowano na podstawie obrazów TEM i symulacji XRD.

Brak prac Doktorantki dotyczących wyników przedstawionych w rozdziale 6 świadczy o potencjale publikacyjnym wyników badań supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$ i $\{\text{Zn(Cd)O/Zn(Mg)O}\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} /proszę o komentarz odnośnie planów związanych publikowaniem wyników przedstawionych w rozdziale 6.

Dodatkowe pytanie odnośnie tej części pracy: Dlaczego do domieszkowania supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ wybrano jony Eu^{3+} ? Czy w planowanych w przyszłości badaniach supersieci przewidziane są inne jony ziem rzadkich?

Struktura i kompozycja pracy jest dobrze przemyślana. Praca jest napisana dobrze pod względem stylistycznym i poza nielicznymi wyjątkami pozbawiona jest edytorskich błędów. Zauważono natomiast nieścisłości terminologiczne czy też określenia żargonowe:

Na rys. 56a można **zauważyć słabo widoczne podwyższenie intensywności krzywej...**

- Widma te różnią się **od widm CL zebranych** w temperaturze pokojowej...
- **Proces pobudzenia jonów Eu** w wielostudni GaN:Eu/AlGaIn został opisany...
- Schematy procesów **pobudzenia jonów RE...**
- Widma zostały otrzymane przy **pobudzeniu laserem He-Cd...**
- Po wygrzewaniu w temperaturze 900°C we wszystkich supersieciach **zauważono zanikanie emisji europowej...**
- ...o strukturze **wurcytowej...**
- **Na wstawce** do rys. 8a...
- Działających w szerokim zakresie spektralnym – od ultrafioletu **do zielonego koloru...**
- Jak widać powyżej, wyniki dyfrakcji rentgenowskiej dla supersieci otrzymanych na podłożach o orientacji *c*- i *r*- Al_2O_3 są **podobne, ale nie identyczne**.
- Analizując otrzymane profile głębokościowe SIMS, należy zauważyć, że **są one podobne**, niezależnie od orientacji użytego podłoża.
- Na rys. 54 można zauważyć, że profil SIMS i widma CL supersieci $\{\text{CdO12nm/ZnO5nm}\}_{25}$ (próbka A2) są **podobne do profilu SIMS i widm CL próbki A1**.
- ...rysunek **zaczepnięty** z pracy A. Lysak i in.186...
- ...badania optyczne przerwy energetycznej..., przesunięcie przerwy energetycznej w kierunku wyższych energii..., co przesunęło przerwę energetyczną ku czerwieni..., Jeśli pasma energetyczne tych materiałów są odpowiednio ułożone względem siebie, to warstwa o **mniejszej przerwie energetycznej** tworzy tzw. studnię kwantową (ang.

quantum well – QW), a warstwa o szerszej przerwie energetycznej pełni funkcję bariery.

Poniżej przedstawiono kilka ogólnych uwag dotyczących redagowania pracy:

- o po wprowadzeniu skrótów należy je konsekwentnie stosować w całej pracy,
- o w pracy często występuje opis „jony Eu” a powinno być jony Eu^{3+} ,
- o nieprawidłowość w opisie wykresów na następujących rysunkach: 43, 44, 56, 58, 66, 67, 71, 73, 75, 76, 85, 87, 91, 95, 98, 102, 106, 107, 108a, 110 i 113/należy dodać wartości na skali osi y lub usunąć skale oraz opis „jednostki względne”,
- o średni skład chemiczny supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ zbadano metodą EDX/skład atomowy,
- o brak cytowania w pracy doktorskiej publikacji Doktorantki przy następujących rysunkach przedstawiających wyniki otrzymane na podstawie tych samych danych eksperymentalnych co wyniki przedstawione w publikacjach: rys. 44 koresponduje z rys. 5 z publikacji (30), rys. 48 koresponduje z rys. 6 z publikacji (30), rys. 58 koresponduje z rys. 3 z publikacji (188), rys. 60/ 61 koresponduje z rys. 5 z publikacji (188), rys. 72 koresponduje z rys. 2 z publikacji (187).

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej pracy doktorskiej, wskazują natomiast na brak doświadczenia Doktorantki w poprawnym redagowaniu tekstu tak dużego opracowania.

Podsumowanie

Analizując powyżej opisaną zawartość rozprawy doktorskiej mgr A. Lysiak należy zauważyć, że zarówno pod względem technologicznym jak i charakterystyki wybranych właściwości supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ oraz $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} osadzonych na podłożu szafirowym Al_2O_3 jest bardzo obszernym materiałem badawczym. Olbrzymi postęp w rozwoju metod wzrostu epitaksjalnego umożliwia wytwarzanie struktur o wysokiej jakości krystalograficznej oraz kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych. Zastosowanie metody epitaksji wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym PA-MBE do wytworzenia po raz pierwszy ww. supersieci znakomicie wpisuje się w nurt wykorzystania nowych technologii do wytwarzania struktur półprzewodnikowych do zastosowania w układach optoelektronicznych nowej generacji. Także istotnym aspektem badań rozprawy doktorskiej było kompleksowe podejście do zagadnienia z zastosowaniem wielu zaawansowanych technik pomiarowych. Z oświadczenia Promotora prof. IF PAN dr hab. Ewa Przeździeckiej, dotyczącego udziału Doktorantki w 4 publikacjach wskazanych jako powiązanych z tematem rozprawy doktorskiej oraz udziału w badaniach przedstawionych w rozprawie doktorskiej wynika, że mgr A. Lysak osobiście wykonała wiele serii próbek ww. supersieci osadzonych na podłożach Al_2O_3 metodą PA-MB do badań opisanych w rozprawie doktorskiej. Doktorantka osobiście wykonywała pomiary metodami SEM, EDX CL, AFM, częściowo pomiary PL i transmisji oraz analizowała wyniki otrzymane tymi metodami. Ponadto, Doktorantka analizowała wyniki badań XRD (wykonując dodatkowo symulacje danych z wykorzystaniem programu X'Pert Epitaxy) oraz analizowała dane wyników XRD, SIMS oraz TEM i wyniki badań optycznych. Zastosowanie ww. zaawansowanych metod eksperymentalnych wymaga sprawnej obsługi układów pomiarowych (w przypadku osobistego udziału w działaniach eksperymentalnych), solidnej znajomości wybranych zagadnień z teorii ciała stałego, umiejętności opracowania wyników pomiarowych z wykorzystaniem odpowiednich metod analizy numerycznej i wreszcie analizy i interpretacji wyników dotyczących złożonych zagadnień, co jest sporym wyzwaniem, z którym Doktorantka znakomicie sobie poradziła.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej można zaliczyć:

- wytworzenie po raz pierwszy metodą epitaksji wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym PA-MBE supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$ osadzonych na podłożach szafirowych Al_2O_3 o orientacjach m , c oraz r (34 struktury SLs),
- wytworzenie po raz pierwszy metodą PA-MBE supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_{25}$, $\{\text{ZnCdO/ZnO}\}_{22}$ i $\{\text{ZnCdO/ZnMgO}\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} (w trakcie wzrostu), osadzonych na podłożu szafirowym Al_2O_3 o orientacji m (15 struktur SLs),
- charakterystyka struktury krystalograficznej, morfologii, składu atomowego, właściwości luminescencyjnych i optycznych oraz określenie składu atomowego, wartości stałych sieci a , c oraz a_{cub} i wartości energii przerwy energetycznej E_g ww. supersieci przy wykorzystaniu wielu zaawansowanych systemów pomiarowych: XRD, HR-XRD, TEM, HR-TEM, STEM/HAADF, EDX, SIMS, CL oraz PL.

Ponadto, do przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej załączono spis wszystkich publikacji Doktorantki, tj. 20 prac opublikowanych w czasopismach z listy *Journal of Citation Report (JCR)*. Spośród ww. publikacji 20 z listy JRC, 4 publikacje są wskazane jako prace związane z tematem rozprawy doktorskiej. Prace te zostały opublikowane w następujących czasopismach: *Crystal Growth & Design*, *Materials Science in Semiconductor Processing* oraz *Journal of Luminescence*. Szczególnie znaczące w kontekście rozprawy doktorskiej są 2 prace, w których mgr A. Lysak jest pierwszym i korespondencyjnym autorem, w 2 jest pozostałych pracach jest współautorem. Należy podkreślić, że tak liczny dorobek publikacyjny znacznie przekracza wymagania stawiane rozprawom doktorskim oraz warunki uzyskania stopnia doktora. Całkowity dorobek naukowy Doktorantki obejmuje ponadto: 12 prezentacji na konferencjach międzynarodowych, w tym 4 prezentacji ustnych i 8 prezentacji w formie posteru.

Reasumując pragnę podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zawiera bardzo obszerny materiał badawczy będący wynikiem pracochłonnych działań technologicznych i pomiarowych. W podsumowaniu pracy Doktorantka przedstawia wnioski, które dowodzą, że założone cele pracy zostały osiągnięte. Pracę oceniam bardzo pozytywnie a podjętą tematyką uważam za bardzo istotną oraz nowatorską i wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Ponadto, uważam, że otrzymane wyniki badań wytworzonych po raz pierwszy wielu serii próbek supersieci bazujących na ZnO i CdO osadzonych na podłożach szafirowych Al_2O_3 metodą epitaksji wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym PA-MBE stanowią istotny wkład w rozwój w dyscyplinie: nauki fizyczne.

W związku z powyższym, z przekonaniem mogę stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr Anastasii Lysak w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882, wraz z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie mgr Anastasii Lysak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dobrośława Kasprunicz



Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
Zakład Spektroskopii Optycznej
Piotrowo 3, 60-965 POZNAŃ
tel.: +48 61 665 3247, fax.: +48 61 665 3164

dr hab. Dobrosława Kasprowicz, prof. PP

Poznań, 10 lutego 2025 r.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

rozprawy doktorskiej mgr Anastasii Lysak

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

Praca doktorska została zrealizowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. IF PAN dr hab. Ewy Przeździeckiej oraz opieką promotora pomocniczego dr Aleksandry Wierzbickiej. Zagadnienia zawarte w przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej mgr A. Lysak wpisują się w nurt poszukiwań coraz doskonalszych struktur związków półprzewodnikowych do zastosowań w zaawansowanych układach optoelektronicznych nowej generacji. Głównym celem przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, wzrost i charakteryzacja niedomieszkowanych i domieszkowanych *in situ* jonami Eu^{3+} struktur wielowarstwowych opartych na warstwach ZnO i CdO (supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$), wzrastających na podłożach szafirowych Al_2O_3 przy użyciu techniki epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym PA-MBE.

Rozprawa doktorska mgr A. Lysak zarówno pod względem technologicznym jak i charakteryzacji wybranych właściwości supersieci $\{ZnO/CdO\}_n$ oraz $\{ZnO/CdO\}_{25}$, $\{ZnCdO/ZnO\}_{22}$ i $\{ZnCdO/ZnMgO\}_{22}$ domieszkowanych jonami Eu^{3+} osadzonych na podłożu szafirowym Al_2O_3 stanowi bardzo obszerny materiał badawczy. Istotnym aspektem badań rozprawy doktorskiej było kompleksowe podejście do zagadnienia z zastosowaniem wielu zaawansowanych technik pomiarowych. Z oświadczenia Promotora prof. IF PAN dr hab. Ewa Przeździeckiej, dotyczącego udziału Doktorantki w 4 publikacjach wskazanych jako powiązanych z tematem rozprawy doktorskiej oraz udziału w badaniach przedstawionych w rozprawie doktorskiej wynika, że mgr A. Lysak osobiście wykonała wiele serii próbek ww. supersieci metodą PA-MB do badań opisanych w rozprawie doktorskiej. Doktorantka osobiście wykonywała także pomiary metodami SEM, EDX CL, AFM, częściowo pomiary PL i transmisji oraz analizowała wyniki otrzymane tymi metodami. Ponadto, Doktorantka analizowała wyniki badań XRD (wykonując dodatkowo symulacje danych z wykorzystaniem programu X'Pert Epitaxy) oraz analizowała dane wyników XRD, SIMS oraz TEM i wyniki badań optycznych. Zastosowanie ww. zaawansowanych metod eksperymentalnych wymaga sprawnej obsługi układów pomiarowych (w przypadku osobistego udziału w działaniach eksperymentalnych), solidnej znajomości wybranych zagadnień z teorii ciała stałego, umiejętności opracowania wyników pomiarowych z wykorzystaniem odpowiednich metod analizy numerycznej i wreszcie analizy i interpretacji wyników dotyczących złożonych zagadnień, co jest sporym wyzwaniem, z którym Doktorantka znakomicie sobie poradziła.

Dorobek naukowy Doktorantki stanowi 20 prac opublikowanych w czasopismach z listy *Journal of Citation Report (JCR)*. Spośród ww. publikacji 20 z listy *JRC*, 4 publikacje są wskazane jako prace związane z tematem rozprawy doktorskiej. Prace te zostały opublikowane w następujących czasopismach: *Crystal Growth & Design*, *Materials Science in Semiconductor Processing* oraz *Journal of Luminescence*. Szczególnie znaczące w kontekście rozprawy doktorskiej są 2 prace, w których mgr A. Lysak jest pierwszym i korespondencyjnym autorem, w 2 jest pozostałych pracach jest współautorem. Całkowity dorobek naukowy Doktorantki obejmuje ponadto: 12 prezentacji na konferencjach międzynarodowych, w tym 4 prezentacji ustnych i 8 prezentacji w formie posteru. Należy podkreślić, że tak liczny dorobek publikacyjny znacznie przekracza wymagania stawiane rozprawom doktorskim oraz warunki uzyskania stopnia doktora.

W związku z powyższym, wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Anastasii Lysak.

Dobrosława Kasprowicz