

Warszawa, 26. stycznia 2025



Dr hab. Henryk Turski, prof. IWC PAN
Laboratorium Epitaksji z Wiązek Molekularnych (NL-14)
Instytut Wysokich Ciśnień "Unipress", PAN
ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa
tel. +48228760341
e-mail: henryk@unipress.waw.pl

Recenzja

Pracy 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" przygotowanej pod kierownictwem promotor: dr hab. Ewy Przeździeckiej, prof. IF PAN oraz promotor pomocniczej: dr Aleksandry Wierzbickiej.

Niniejsza recenzja została wykonana w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN z dnia 24.10.2024 wyznaczającej mnie na recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Pani mgr Anastasii Lysak w oparciu o rozprawę doktorską o wskazanym wyżej tytule. Niniejszą recenzję wykonano w oparciu o art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Dysertacja spisana została w języku polskim i poprzedzona streszczeniami w języku polskim oraz angielskim. Ma ona formę monografii składającej się z sześciu rozdziałów, wniosków oraz bibliografii. Elementy pracy zostały opublikowane w 4 publikacjach naukowych, z czego w dwóch pozycjach doktorantka jest pierwszą autorką. Pierwsze 4 rozdziały stanowią wstęp podsumowujący aktualny stan wiedzy z zakresu badanych materiałów, ich domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich, heterostrukturach oraz zastosowanej technologii wzrostu i technikom pomiarowym. Następnie w dwóch rozdziałach zebrano nowe wyniki z zakresu najpierw supersieci tlenkowych niedomieszkowanych, a potem domieszkowanych podczas wzrostu atomami Eu. Wprowadzono również podrozdziały dzielące otrzymane wyniki na mniejsze grupy, w ramach których analizowano wpływ konkretnych parametrów procesu bądź struktury na własności próbek. Podział na rozdziały jest dość klarowny. Na niewątpliwe uznanie zasługuje przeprowadzenie bardzo bogatej charakteryzacji niemalże wszystkich prezentowanych próbek

przy użyciu wielu technik potwierdzających istnienie supersieci i analizujących ich jakość. Niestety przyjęty sposób prezentacji wyników przypomina nieco złożenie raportów z wielu oddzielnych eksperymentów, gdzie próbki otrzymane w różnych podrozdziałach nie są porównywane. Brakuje syntetycznej prezentacji otrzymywanych danych. Część wyników, jak np. przebiegi SIMS, zawierają wiele krzywych w ogóle nie dyskutowanych, a ich porównywanie między sobą jest utrudnione, przez stosowanie jedynie relatywnych wartości koncentracji, co nasuwa pytanie: czy pokazywanie tych wyników w każdym podrozdziale było rzeczywiście potrzebne?

Praca doktorska wnosi istotny wkład w dziedzinę materiałów półprzewodnikowych. Autorka wykazała się wyjątkową precyzją w eksperymentach, prezentując supersieci ZnO/CdO na różnych orientacjach szafiru (r, m, c) oraz wytwarzając układy ZnO/CdO, ZnCdO/ZnO i ZnCdO/ZnMgO domieszkowane Eu w PAMBE na podłożu szafirowym. Zaproponowano również mechanizm pobudzania jonów Eu w matrycach tych supersieci bazujący na obecności poziomów defektowych. Sposób ustawienia rozdziałów uwypukla ewidentny postęp w badaniach, co potwierdza relatywny wzrost intensywności emisji atrybuowanej Eu wraz z kolejnymi prezentowanymi próbkami o coraz bardziej złożonej strukturze. Wyciągnięte wnioski, takie jak wpływ zawartości Cd na niejednorodności po wygrzewaniu, różnice w optymalnej temperaturze wzrostu dla różnych orientacji, są cennymi spostrzeżeniami. Szczególnie interesujące są wyniki dotyczące stabilności parametrów optycznych struktur na powierzchni „c” szafiru po wygrzaniu, które nie zmieniły się istotnie w temperaturach do 700°C. Praca ta stanowi solidną podstawę do dalszych badań i rozwijania technologii supersieci ZnO/ZnMgO i pokrewnych domieszkowanych jonami Eu.

Przedstawiona praca doktorska jest wartościowym wkładem w rozwój wiedzy w omawianym obszarze badawczym, a Doktorantka wykazała się zaangażowaniem oraz umiejętnością analizy złożonych problemów. Niemniej jednak w wielu miejscach autorka nie wystrzegła się użycia języka potocznego, co mogło prowadzić do dodatkowych błędów czy niezrozumiałości. Częste używanie cudzysłówów oraz określeń takich jak „piecyk” na określenie elementu grzejnego w reaktorze, czy „górną krawędź CB” czy „maksimum CB” utrudnia zrozumienie niektórych fragmentów tekstu. Być może warto byłoby stosować nazwy angielskie?

Poniżej pozwolę sobie wskazać kilka kwestii, które moim zdaniem wymagają dalszej uwagi lub rozwinięcia, mając na celu uczynienie pracy bardziej kompletną i spójną:

- 1) Normowanie widm PL do intensywności NBE bądź używanie stosunku I_{NBE}/I_{DLE} jako miary jakości warstw jest bardzo wątpliwą techniką, niezważającą na obecność centrów nieradiacyjnych. W całej pracy rola rekombinacji niepromienistej wydaje się być nieco pomijana. Jednak wiadomo, że nawet w temperaturach kriogenicznych procesy niepromieniste mogą obniżać intensywność NBE bądź DLE, często w różnym stopniu, co całkowicie zniekształca stosunek I_{NBE}/I_{DLE} . W jaki sposób rekombinacja niepromienista może wpływać na emisję związaną z jonami Eu? Czy model

- pobudzania jonów Eu prezentowany na Rys. 115 sugeruje, że więcej defektów w studni poprawia intensywność emisji Eu? Czy rzetelne porównanie intensywności pomiędzy próbkami jest w ogóle możliwe?
- 2) Podstawową techniką oceny jakości warstw wytwarzanych technikami epitaksjalnymi jest mikroskop sił atomowych (AFM), dlaczego w przedstawionej pracy brak jest pomiarów AFM? Czy w przypadku warstw ZnO i pochodnych gładkość powierzchni nie jest ważna? Późniejszym rozdziale pracy dyskutowana jest szorstkość powierzchni szacowana z TEM, czy można takiemu pomiarowi ufać?
 - 3) Najlepsza temperatura wzrostu na powierzchni m-szafiru została określona jako 360°C, ale żadna temperatura niższa niż 360°C nie była badana, dlaczego? Pokazany spadek jakości/drastyczny spadek prędkości wzrostu wraz z dalszym obniżeniem temperatury wzrostu wzmocniłyby wnioski stawiane w pracy.
 - 4) Zapewne z rozróżnienia, Rys 28b (QW w strukturze polarnej) jest niepoprawny. Warto tutaj zwrócić uwagę na pole elektryczne nie tylko w samej studni kwantowej, ale też w barierach. Możliwe, że należałoby przedstawić różnicę pomiędzy strukturą polarną, a strukturą niepolarną w zewnętrznym polu elektrycznym.
 - 5) Nie rozumiem zdań na stronie 88: *„W przypadku struktur wyhodowanych na podłożu c-Al₂O₃ przerwa energetyczna jest nieco wyższa, w porównaniu do supersieci wyhodowanych na podłożach o innych orientacjach krystalograficznych. Wiadomo, że dla supersieci GaN/AlGa_N, które wykazują jednofazową strukturę heksagonalną, przesunięcie przerwy energetycznej w kierunku wyższych energii jest związane z kwantowym efektem Starka.”* Jak wpływa kwantowy efekt Starka (QCSE) na krawędź absorpcji i przerwę energetyczną supersieci?
 - 6) W rozumowaniu przedstawionym na stronie 142 brakuje mi wyjaśnienia zasadności porównań wpływu domieszkowania GaN atomami Mg z wprowadzaniem atomów Mg do sieci ZnO. W przypadku GaN, Mg jest akceptorem, a w ZnO jest izoelektronowy. Dlaczego obecność Mg w tych obu systemach materiałowych miałaby podobnie oddziaływać z Eu?
 - 7) Nie rozumiem stwierdzenia na stronie 25: *“CdO charakteryzuje się... wysoką transmisją (powyżej 100) w obszarze widzialnym.”*
 - 8) W pracy wielokrotnie pojawiają się energie przejść optycznych z dokładnością do meV tj. w formie np. 3.295 eV (często napotkać notację z “0” na końcu jak na przykład 3.240 eV), czy taka dokładność koresponduje z prezentowanymi eksperymentami?

Zawarte powyżej pytania nie umniejszają istotnie roli przedstawionym obserwacjom, a postawiony cel pracy sformułowany jako „zaprojektowanie, wzrost i charakteryzacja niedomieszkowanych i domieszkowanych in situ jonami Eu struktur wielowarstwowych opartych na warstwach ZnO i CdO, przy użyciu techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na podłożach szafirowych.” uważam za osiągnięty.

Na podstawie analizy treści przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej pt. „Analiza strukturalna i optyczna niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami Eu supersieci $\{\text{ZnO/CdO}\}_n$, otrzymanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych z tlenowym źródłem plazmowym” autorstwa Pani mgr Anastasii Lysak stwierdzam, że **Doktorantka wykazała odpowiedni poziom wiedzy w zakresie problematyki badawczej objętej niniejszą dysertacją**, dowiodła, że posiada umiejętności wyboru odpowiednich technik pomiarowych i planowania eksperymentów w celu rozwiązania postawionych problemów naukowych.

Uważam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Anastasii Lysak **spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.** - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2024.0.1571). Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie pracy do obrony, a mgr Anastasii Lysak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Henryk Turski