



**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**INSTITUTE OF PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

02-668 WARSZAWA, Al. LOTNIKÓW 32/46  
fax: + (48-22) 843-0926; <http://info.ifpan.edu.pl>

---

**dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN**

tel. +(48-22)-116-3202

email: wojnar@ifpan.edu.pl

Warszawa, 30 lipca 2021r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Marii Paradowskiej pt.: „*Raman scattering in zinc oxide doped with group V elements*”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną dotyczącą fizyki półprzewodników. Jej celem jest zbadanie wpływu domieszkowania tlenku cynku (ZnO) pierwiastkami z grupy V na rozpraszanie Ramana. Tlenek cynku jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wynoszącej 3.3 eV w temperaturze pokojowej zapewniającej silne przejścia optyczne w tej energii. Dzięki temu technologia bazująca na tlenku cynku mogłaby stanowić konkurencję dla azotku galu posiadającego podobną przerwę energetyczną. Główną trudność w zastosowaniu tlenku cynku w źródłach oraz detektorach światła stanowi brak stabilnego domieszkowania ZnO na typ p. Rozprawa mgr Karoliny Paradowskiej, w której opisane są własności ZnO domieszkowanego antymonem, arsenem i azotem wytworzonego przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych wpisują się w nurt badań nad uzyskaniem przewodnictwa typu p w ZnO i stanowią interesujący wkład w światową literaturę dotyczący tego zagadnienia.

Wszystkie badania opisane w rozprawie doktorskiej wykonane zostały na cienkich warstwach ZnO i (Zn,Mg)O wytworzonych przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych, co zapewnia im wysokiej klasy jakość krystaliczną oraz minimalizuje prawdopodobieństwo obecności nieintencjonalnych domieszek ze względu na czystość pierwiastków stosowanych w tej technologii. Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej obszernie i szczegółowe badania takich

struktur przy użyciu rozpraszania Ramana mają niewątpliwie nowatorski charakter. Zostały one opublikowane w trzech artykułach, które ukazały się w dobrych czasopiśmiech:

1. E. Przedziecka, **K.M. Paradowska**, A. Lysak, A. Wierzbicka, P. Sybilski, E. Placzek-Popko, R. Jakiela, J.M. Sajkowski, A. Kozanecki, "Influence of As doping on the properties of nonpolar ZnO", Thin Solid Films 2021, vol. 720, 138520

2. E. Przedziecka, **K.M. Paradowska**, W. Lisowski, A. Wierzbicka, R. Jakiela, E. Zielony, Z. Gumieny, E. Placzek-Popko, A. Kozanecki, "ZnO:Sb MBE layers with different Sb content-optical, electronic and structural analysis", Journal of Alloys and Compounds 2019, vol. 797, p. 1163-1172.

3. **K.M. Paradowska**, E. Przedziecka, E. Placzek-Popko, E. Zielony, M. Stachowicz, A. Kozanecki, "Effect of annealing on photoluminescence and Raman scattering of Sb-doped ZnO epitaxial layers grown on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Journal of Alloys and Compounds 2019, vol. 774, p. 1160-1167.

W jednym z artykułów mgr Karolina Paradowska jest pierwszym autorem, a w drugim autorem, co świadczy o jej znacznym wkładzie w te publikacje. Prace te zostały zauważone przez środowisko naukowe i są cytowane już 11 razy (ISI Web of Science, 27 lipca 2021) pomimo tego, że ukazały się względnie niedawno.

Rozprawa doktorska jest dość obszerna i liczy sobie 185 stron. Podzielona jest na cztery główne części, w których skład wchodzi siedem rozdziałów. Najważniejsze wyniki przedstawione są w trzeciej części: „Wyniki i dyskusja” w rozdziałach 4, 5, 6 i 7 gdzie opisane są kolejno wyniki rozpraszania Ramana dla ZnO i (Zn,Mg)O domieszkowanego antymonem, arsenem i azotem, oraz przeprowadzona jest dyskusja tych wyników.

W rozdziale pierwszym przedstawiony jest ogólny kontekst przeprowadzonych badań na podstawie literatury światowej. W sposób klarowny zdefiniowane są cele rozprawy doktorskiej oraz opisana jest jej struktura. Wskazane są ponadto artykuły, w których zostały częściowo opublikowane wyniki zamieszczone w rozprawie doktorskiej. Rozdział ten stanowi bardzo solidny wstęp do dalszych części rozprawy.

Część druga zawiera opis podstaw teoretycznych potrzebnych do zrozumienia rozprawy doktorskiej. Podzielona jest ona na dwa rozdziały: rozdział pierwszy wprowadza podstawy rozpraszania Ramana, a rozdział 2 opisuje podstawowe własności ZnO. Moją uwagę zwróciło tutaj szerokie spojrzenie na technikę rozpraszania Ramana, które nie ograniczało się wyłącznie do fizyki ciała stałego. Przedstawiony został także ciekawy zarys historyczny dotyczący tej metody oraz opisane zostały wszystkie niezbędne informacje dotyczące rozpraszania Ramana w ZnO. Na szczególną uwagę zasługuje według mnie rozdział 2.2, w którym opisane zostały różne rodzaje defektów w ZnO oraz możliwe strategie uzyskania przewodnictwa typu p w tym materiale. Jest to według mnie dobrej jakości artykuł przeglądowy i świadczy o dobrej znajomości literatury związanej z tym tematem.



Moja drobna uwaga dotyczy nomenklatury dotyczącej struktury pasmowej ZnO (strony 36-37). ZnO posiada strukturę krystaliczną wurcytu. Nie wprowadzałbym tutaj nazw: dziury ciężkie, dziury lekkie i dziury odszczepione oddziaływaniem spin-orbita, które są zazwyczaj stosowane do opisu struktury pasmowej półprzewodników ze strukturą blendy cynkowej. Pozostałbym tutaj przy nazwach: pasmo A, pasmo B, pasmo C.

Rozdział 3 rozprawy doktorskiej zawiera szczegółowy opis układów doświadczalnych. Został on wykonany z należytą starannością, a większość istotnych parametrów eksperymentalnych została w nich przedstawiona. Przy opisie układu do rozpraszania Ramana dodałbym jeszcze informację na temat rozmiaru plamki lasera na próbce ze względu na fakt, że bardziej istotna wydaje się być gęstość mocy pobudzenia, niż sama moc pobudzenia. Ponadto nie jest dla mnie jasne na podstawie tego rozdziału czy Autorka uczestniczyła w pomiarach przeprowadzonych poza Politechniką Wrocławską. Znacznie wzmocniłoby to całą rozprawę. Na stronie 62 wspomniany został „triple subtractive operation mode of Raman measurement”, który został użyty do badania niektórych linii. Dlaczego został on wprowadzony i na czym polega?

Jak już wspomniałem na wstępie, począwszy od rozdziału 4 rozpoczyna się najważniejsza część rozprawy doktorskiej opisująca pomiary rozpraszania Ramana na ZnO domieszkowanym różnymi pierwiastkami grupy V układu okresowego będącymi potencjalnymi kandydatami na domieszki typu p w tym półprzewodniku. Najbardziej obszerny rozdział 4 dedykowany jest domieszkowaniu antymonem. Przedstawiono w nim wyniki rozpraszania Ramana na ZnO:Sb w funkcji koncentracji antymonu dla dwóch różnych geometrii kryształu wynikających z orientacji podłoża  $Al_2O_3$ . Najciekawszym wynikiem w mojej opinii była obserwacja dodatkowych linii ramanowskich w  $500-600cm^{-1}$  i  $238cm^{-1}$  pojawiających się tylko w obecności domieszek niezależnie od orientacji kryształu. Innym ciekawym efektem jest przesuwanie się niektórych linii typowych dla ZnO w funkcji domieszkowania antymonem. Świadczy to najprawdopodobniej o rosnącym naprężeniu spowodowanym obecnością domieszki. Ciekawą obserwacją jest zmiana pozycji energetycznej modu  $E_2^{high}$  związanego z drganiami podsieci tlenowej przy stałej pozycji modu  $E_2^{low}$  związanego z drganiami podsieci cynkowej. Narzuca się tu interpretacja, że antymon zastępuje tlen w ZnO. Jednakże, jak stwierdza Autorka rozprawy, nie zgadzałoby się to z badaniami XPS. Spójna interpretacja pomiarów rozpraszania Ramana i XPS polega natomiast na zmniejszeniu się liczby luk tlenowych pod wpływem domieszkowania antymonem. Uważam, że sam fakt, że nie została przyjęta pierwsza lepsza interpretacja, ale podjęta została próba uzgodnienia wyników otrzymanych przy zastosowaniu kilku różnych technik pomiarowych świadczy o dojrzałości naukowej Autora rozprawy.

W kolejnym kroku zbadane zostały warstwy (Zn,Mg)O domieszkowane antymonem. Również w tym przypadku pojawiały się podobne linie ramanowskie jak w przypadku ZnO:Sb, które nie występowały w niedomieszkowanym ZnO. Zostało wykazane, że obecność Mg skutkuje zmniejszeniem się przesunięcia modu  $E_2^{high}$ . Interpretacja tego wyniku polega na pojawieniu

się naprężenia rozciągającego spowodowanego wprowadzeniem magnezu do sieci ZnO:Sb, który częściowo równoważy naprężenie ściskające związane z obecnością domieszki antymonu.

W przypadku zastosowania podłoża  $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  zarówno ZnO jak i (Zn,Mg)O rośnie w kierunku niepolarnym,  $a\text{-(Zn,Mg)O}$ . Oś krystaliczna  $c$  znajduje się wtedy w płaszczyźnie próbki. Uzyskanie pełnej informacji o kryształach zorientowanych w ten sposób na podstawie rozpraszania Ramana wymaga zastosowania pomiarów w funkcji polaryzacji liniowej w pobudzaniu i detekcji. Bardzo dobrze został opisany w rozprawie zarówno układ pomiarowy jak i reguły wyboru dla rozpraszania Ramana dla różnych modów fononowych. Dzięki zastosowaniu takiej geometrii układu pojawiają się w pomiarach Ramana nowe mody fononowe dozwolone w tej konfiguracji poprzez reguły wyboru. Wnioski otrzymane dla tej geometrii układu są dość podobne jak w przypadku opisanych wcześniej badań dla otrzymanych dla  $c\text{-ZnO}$  i  $c\text{-ZnMgO}$ . Jedyną różnicą jest wielkość przesunięcia modu  $E_2^{\text{high}}$  zależnego od naprężenia. Logicznym wnioskiem zaprezentowanym w rozprawie jest zatem, że wielkość naprężenia zależy od rodzaju zastosowanego podłoża. Ponadto linie dodatkowe w zakresie  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  występują w tylko konfiguracji, gdy polaryzacja liniowa lasera pobudzającego jest taka sama jak polaryzacja liniowa detekcji. Jest to bardzo ciekawy wynik eksperymentalny. Jakie wnioski dotyczące domieszki Sb w ZnO można wyciągnąć na jego podstawie?

Zbadany został ponadto efekt wygrzewania próbki ZnO:Sb w atmosferze tlenu. Okazało się, że w wyniku wygrzewania intensywność linii w  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  maleje niemalże do zera, co sugeruje wzrost jakości krystalicznej badanych warstw. Czy wiadomo jak wpływa to na transport elektronowy?

Na tym etapie chciałbym docenić dobrą jakość pomiarów zależności polaryzacyjnych rozpraszania Ramana, które zostały przedstawione w rozdziale 4, np.: rys. 4.29, 4.30, 4.31. Ponadto, bardzo pomocne i pomysłowe jest zaznaczenie różnymi kolorami linii pochodzący od ZnO i linii będących konsekwencją obecności domieszki Sb.

Kilka drobnych szczegółów na innych rysunkach można byłoby natomiast poprawić. Dodanie widma próbki referencyjnej ZnO bez domieszki Sb znacznie ułatwiłoby czytelność rys. 4.3 i 4.4. Podobnie, na rysunku 4.13 można byłoby dodać widmo rozpraszania Ramana dla niedomieszkowanego (Zn,Mg)O. Wstawki pokazujące powiększenia istotnych elementów widma rozpraszania Ramana na wykresach 4.3, 4.4, 4.13 powinny posiadać skalę.

Znacznie mniejszy wpływ na rozpraszanie Ramana ma domieszkowanie ZnO arsenem, które opisane zostało w rozdziale 5. Nie spowodowało ono pojawienia się nowych modów fononowych. Czy oznacza to, że domieszka arsenu w mniejszym stopniu zaburza strukturę krystaliczną ZnO niż domieszka antymonu?

Jedynym zaobserwowanym efektem było tutaj zwiększenie szerokości linii ramanowskich wraz ze zwiększającym się domieszkowaniem arsenem, które jest spowodowane



zwiększeniem nieporządku związanego z obecnością domieszek. Efekt ten występuje także w przypadku domieszkowania ZnO antymonem i azotem oraz w przypadku zwiększania koncentracji Mg w (Zn,Mg)O.

Rozdział 6 dedykowany jest domieszkowaniu ZnO azotem. Obserwuje się tutaj nową linię w widmie rozpraszania Ramana w  $277\text{ cm}^{-1}$ . Na podstawie istniejącej literatury oraz ze względu na dość małą częstotliwość modu, linia ta została przypisana drganiom atomów Zn w sytuacji, gdy część atomów tlenu z najbliższego otoczenia zostaje zastąpiona azotem. Linia ta występuje zarówno w widmie rozpraszania Ramana dla c-ZnO:N i a-ZnO:N. Domieszkowanie azotem nie wpływa natomiast na naprężenie warstw ZnO jak to był w przypadku domieszkowania antymonem.

W kilku miejscach w rozdziale 6 powtarza się pewna nieścisłość. ZnO nie jest domieszkowany cząsteczkami  $\text{N}_2$  tylko atomami azotu, najprawdopodobniej w stanie ładunkowym  $\text{N}^+$ . Dlatego występujące w rozprawie sformułowanie N-doped, ZnO:N są jak najbardziej prawidłowe, w przeciwieństwie do 'N<sub>2</sub>-doped' (str. 127) lub 'N<sub>2</sub> content' (str. 134). Sformułowanie 'N<sub>2</sub>-flow' na stronie 135 dotyczy przepływu azotu w układzie do epitaksji z wiązek molekularnych i jest prawidłowe.

Obszerna dyskusja podsumowująca wszystkie wyniki została przeprowadzona w rozdziale 7. Zwrócona zostało tutaj szczególna uwaga na pozycję modów  $E_2$  świadczących o naprężeniu ZnO oraz na pojawianie się dodatkowych linii w skutek domieszkowania różnymi pierwiastkami. W ostatniej części IV wypunktowane zostały najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej.

Moja kolejna uwaga dotyczy rysunku 7.1 (a także 4.10 i 4.26). Na jego podstawie nie można stwierdzić, że występuje liniowa zależność między koncentracją Mg a przerwą energetyczną (Zn,Mg)O, jak zostało to napisane na stronie 148. Zależność liniowa jest tutaj założeniem, na podstawie którego powstał ten wykres (wzory 4.1 i 4.2), a nie wnioskiem. Wykres 7.1 (a także 4.10 i 4.26) pokazuje nam, że koncentracje Mg w (Zn,Mg)O wyznaczone z fotoluminescencji i absorpcji są do siebie podobne. Ponadto niektóre punkty pomiarowe na wykresie 7.1 sugerują ujemną koncentrację. Nie ma to żadnego fizycznego uzasadnienia.

Podsumowując, mgr Karolina Paradowska przeprowadziła obszernie badania rozpraszania Ramana na ZnO i (Zn,Mg)O domieszkowanym pierwiastkami z grupy V układu okresowego. Zbadany został w szczególności wpływ domieszkowania antymonem, arsenem i azotem, a także wpływ orientacji krystalicznej podłoża, zawartości molowej Mg w (Zn,Mg)O i wygrzewania warstw w atmosferze tlenu. Zmierzonych zostało przy tym około 40 starannie dobranych próbek tworzących kilka serii, które pozwoliły na rozróżnienie wpływu poszczególnych parametrów na widmo rozpraszania Ramana. Mgr Karolina Paradowska wykazała się przy tym należytą starannością zarówno przy planowaniu jak i wykonywaniu pomiarów. Ponadto przeprowadziła szczegółową analizę danych eksperymentalnych, porównała je z istniejącą literaturą oraz wykazała się należytą ostrożnością naukową w ich

interpretacji. Wszystkie te czynności wskazują na dojrzałość naukową Autorki rozprawy pozwalającej jej w przyszłości na samodzielne podjęcie zagadnień badawczych. Drobne uwagi, które wymieniłem w niniejszej recenzji nie zmieniają mojej wysokiej oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr Karoliny Paradowskiej spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wniosuję o dopuszczenie mgr Karoliny Paradowskiej do dalszych etapów procedury.

A handwritten signature in blue ink, reading "Piotr Wojnar". The signature is written in a cursive, flowing style.

Dr hab. Piotr Wojnar, prof. IFPAN