



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 8 sierpnia 2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Paradowskiej
pt. „RAMAN SCATTERING IN ZINC OXIDE
DOPED WITH GROUP V ELEMENTS”**

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Paradowskiej obejmuje badania wpływu domieszkowania pierwiastkami z grupy V (antymonem, arsenem oraz azotem) na właściwości ZnO oraz kryształów mieszanych $Zn_{1-x}Mg_xO$, o różnej zawartości x magnezu. Główna metoda badawcza – spektroskopia ramanowska, została wsparta przez charakteryzację z wykorzystaniem szeregu innych metod eksperymentalnych: Spektrometrii Masowej Jonów Wtórnych (SIMS), dyfrakcji rentgenowskiej, fotoluminescencji, transmisji optycznej, mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Pomimo wielu lat badań nad ZnO, problem uzyskania przewodnictwa dziurowego w tym materiale jest ciągle otwarty, a jego rozwiązanie może otworzyć przed ZnO zupełnie nowe możliwości aplikacyjne – podobnie jak to miało miejsce w przypadku GaN, gdy udało się uzyskać dobre przewodnictwo dziurowe. Z tego punktu widzenia, metodyczne badania wpływu domieszkowania przy użyciu różnych pierwiastków na właściwości ZnO, a także kryształów mieszanych ZnO z dodatkiem Mg, są bardzo potrzebne i dobrze wpisują się w światowy nurt poszukiwań przewodzących, przezroczystych materiałów do zastosowań w detektorach i źródłach światła, sensorach, ogniwach słonecznych i wielu innych zastosowaniach. Rozprawa znajduje się więc w światowych nurcie badań w tym zakresie i dostarcza nowych, interesujących wyników.

Praca składa się z czterech części i wraz z bibliografią liczy 185 stron. Część I (Introduction) obejmuje wprowadzenie do problematyki związanej z ZnO, umiejscowienie rozprawy w kontekście badań światowych i zwięźle przedstawia cele pracy oraz skrótowy opis zawartości poszczególnych jej części. Znajdziemy tu również listę publikacji mgr Karoliny Paradowskiej, dotyczących bezpośrednio rozprawy jak też listę innych jej prac. Część ta nie budzi zastrzeżeń.

Część II (Theoretical Introduction) składa się z dwóch rozdziałów. W pierwszym znajduje się zwięźle wprowadzenie historyczne oraz podstawy spektroskopii ramanowskiej. W mojej opinii ono odpowiednie dla zagadnień podejmowanych w pracy, jednak wydaje mi się,

że odnośniki odnoszące do poszczególnych zagadnień poruszanych w tym rozdziale powinny być umieszczone w odpowiednich miejscach tekstu, a nie na początku rozdziału. Taki sposób prezentacji bardzo utrudnia czytelnikowi znalezienie odpowiedniej pozycji w bibliografii, która odnosi się do konkretnego zagadnienia, np. reguł wyboru, zależności intensywności sygnału ramanowskiego od częstości światła pobudzającego, czy też możliwości obserwacji modów lokalnych. Zastosowane rozwiązanie może powodować problem z ustaleniem tego komu należą się prawa autorskie do poszczególnych elementów przedstawionych w tekście.

W rozdziale 2 (Część II) zebrane zostały podstawowe informacje o właściwościach ZnO, defektach i domieszkach oraz szczegółach spektroskopii ramanowskiej ZnO. Również w tej części można znaleźć elementy, do których nie podawane są odnośniki literaturowe np. jakie jest źródło oznaczeń poszczególnych modów na rys. 2.6? Skąd została wzięta postać tensorów ramanowskich podanych na str. 48? Znowu uważam, że takie rozwiązanie jest bardzo niefortunne i chciałbym usłyszeć wyjaśnienie Autorki dotyczące tej kwestii, zwłaszcza, że podobnych problemów nie ma w części rozprawy, gdzie prezentowana są oryginalne wyniki i ich dyskusja.

Rozdział 3 (Część III) rozprawy dotyczy wykorzystywanych w pracy metod doświadczalnych. Jeśli chodzi o spektroskopię ramanowską to jest dla mnie jasne, że Autorka samodzielnie wykonywała eksperymenty i analizowała ich wyniki. W pracy nie znalazłem informacji o tym jaki był udział mgr Karoliny Paradowskiej w eksperymentach SIMS, dyfrakcji rentgenowskiej, fotoluminescencji, transmisji optycznej, AFM oraz SEM przeprowadzanych w Instytucie Fizyki PAN. Warto byłoby też podać nazwiska osób zaangażowanych w te eksperymenty. Oczywiście można to wnioskować na podstawie publikacji bezpośrednio związanych z pracą, ale w mojej opinii lepiej było to zrobić explicite w tekście rozprawy.

Rozdział 4 (Część III) poświęcony jest domieszkowaniu ZnO oraz kryształów mieszanych ZnMgO antymonem. Przeprowadzone badania dotyczyły zarówno warstw polarnych *c*-ZnO, *c*-ZnMgO, w których oś heksagonalna jest prostopadła do powierzchni próbki, jak też warstw *a*-ZnO oraz *a*-ZnMgO, w których oś heksagonalna leży w płaszczyźnie warstwy. Ta ostatnia konfiguracja umożliwiła przeprowadzenie badań polaryzacyjnych dla różnych kątów heksagonalnej osi *c* względem wektora pola elektrycznego światła pobudzającego. Jest to bardzo ładny eksperyment, dostarczający dodatkowych informacji na temat identyfikacji poszczególnych modów pojawiających się w widmach ramanowskich ZnO oraz ZnMgO domieszkowanych antymonem, bazujący na weryfikacji reguł wyboru.

Do najważniejszych wyników zaprezentowanych w rozdziale 4 zaliczyłbym wykazanie, że mod E_2^{low} nie zmienia swojej pozycji w miarę domieszkowania antymonem, natomiast pozycja modu E_2^{high} zmienia się znacząco wraz ze zmianą koncentracji antymonu. Zostało to wyjaśnione jako efekt związany z zaangażowaniem w te wzbudzenia różnych podsięci (Zn lub O). Efekt zmiany pozycji modu E_2^{high} jest silnie modyfikowany, poprzez domieszkowanie magnezem, co jest wyjaśnione jako efekt zmniejszania koncentracji luk tlenowych. Znikanie modu E_2^{high} powiązано ze wzrostem nieporządku indukowanego wprowadzaniem Mg do kryształu ZnO. Ważnym wynikiem tej części pracy jest powiązanie z domieszką antymonu modu o energii 240 cm^{-1} oraz szczegółowa analiza zachowania pasm w zakresie $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

Wykorzystana w pracy metoda analizy danych eksperymentalnych (uwaga ta dotyczy nie tylko rozdziału 4) opiera się na porównywaniu pojedynczych (wybranych?) widm

uzyskiwanych dla próbek o różnym domieszkowaniu. Takie podejście zakłada jednorodność badanych próbek. Zastanawiam się więc na ile otrzymane wyniki są reprezentatywne np. w sytuacji gdy na efekt niejednorodnego naprężenia wywołanego oddziaływaniem z podłożem nakładają się na efekty związane bezpośrednio z domieszkowaniem? Czy przeprowadzono pomiary dla różnych miejsc na próbkach? Czy nie lepszym podejściem byłoby wykonanie map przestrzennych i przeprowadzenie analizy statystycznej dla poszczególnych modów rejestrowanych w widmach ramanowskich? Chętnie usłyszę opinię Autorki na ten temat.

Dyskutując wyniki przedstawione na rysunku 4.5 Autorka argumentuje, że przesunięcie modu E_2^{high} rośnie wykładniczo wraz ze wzrostem koncentracji antymonu. To chyba zbyt mocne stwierdzenie w sytuacji, gdy dotyczy ono 4 punktów eksperymentalnych, a piąty drastycznie odbiega od takiej zależności. Żeby potwierdzić zależność wykładniczą w pewnym zakresie lepiej byłoby np. pokazać zmianę energii modu w skali logarytmicznej. Nie wiem na ile szczegółowe były badania XRD dla próbek o różnej zawartości antymonu i ew. magnezu. Czy przeprowadzono podobną analizę porównawczą dotyczącą naprężeń jak w przypadku domieszkowania azotem (rozdział 7, rys. 7.3)?

Wśród wielu diskutowanych elementów bardzo podoba mi się dyskusja uzyskanych rezultatów uwzględniająca promienie jonowe antymonu wbudowującego się do ZnO – to bardzo fizyczne podejście. Pewien niedosyt budzi brak wyników pomiarów koncentracji nośników swobodnych w zależności od koncentracji antymonu (np. takich jak na rys. 5.1 dla arsenu). Czy takie pomiary były wykonane? Pomimo powyższych zastrzeżeń i pytań bardzo pozytywnie oceniam wyniki i ich dyskusję przedstawioną w rozdziale 4.

Rozdział 5 poświęcony został badaniom warstw α -ZnO domieszkowanych arsenem. Widma ramanowskie uzyskane dla różnych konfiguracji polaryzacyjnych wykazały obecność modu różnicowego ($E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$) dla energii 333 cm^{-1} . Zmiany pozycji poszczególnych modów wraz ze zmianą koncentracji były niewielkie i raczej wynikają z oddziaływania z podłożem $r\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bardzo cennym elementem badań próbek domieszkowanych arsenem jest analiza wyników absorpcji poniżej przerwy energetycznej ZnO wykazująca wzrost nieuporządkowania wraz ze zwiększaniem koncentracji antymonu. Zastosowany model krawędzi Urbacha wskazuje na wzrost energii Urbacha E_U wraz ze wzrostem domieszkowania, nie jest on jednak znaczący. Z rysunku 5.3 c wynika, że parametr E_U dla niedomieszkowanych warstw ZnO jest wyższy niż dla najniższej koncentracji uzyskanej z analizy danych SIMS, natomiast dla najwyższej badanej koncentracji As (ok. $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) parametr E_U jest mniejszy niż dla koncentracji pośredniej (ok. $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Czy jest to wynik miarodajny, czy też raczej fluktuacja w zakresie niepewności pomiarowej?

Bardzo cennym uzupełnieniem prezentowanych wyników są pomiary koncentracji nośników swobodnych. Niestety wskazują one na niezwykle niską efektywność uzyskiwania swobodnych dziur przez domieszkowanie arsenem. Efektywność ta wydaje się zmniejszać wraz ze wzrostem domieszkowania. Dla lepszej prezentacji uzyskanych danych na rysunku 5.1 dobrze byłoby zastosować inne skale, gdyż w aktualnej wersji zmiany koncentracji swobodnych nośników są mało czytelne. Podstawowe pytanie nasuwające się po lekturze tego rozdziału dotyczy możliwości zwiększenia koncentracji aktywnych elektrycznie domieszek As. Jakie strategie są w opinii Autorki najbardziej obiecujące?

Rozdział 6 dotyczy domieszkowania ZnO azotem. Pomiary ramanowskie wykazały obecność modu różnicowego ($E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$) oraz pojawienie się dodatkowego modu w okolicy 277 cm^{-1} , który zinterpretowano jako modyfikację drgań Zn otoczonego azotem zastępującym część atomów tlenu. Jest to bardzo przekonująca argumentacja. Cenną obserwacją jest to, że rejestrowane zmiany parametrów modów dla różnych koncentracji azotu są związane z orientacją podłoża szafirowych. Jest to bardzo ciekawy problem wart wyjaśnienia.

W rozdziale 7, części III. (Discussion) przedyskutowano uzyskane wyniki dotyczące domieszkowania antymonem, arsenem oraz azotem, ze szczególnym uwzględnieniem zachowania energii oraz szerokości połówkowych modów E_2^{low} oraz E_2^{high} w kontekście ich związku z drganiami poszczególnych podsieci, jak również wpływu promieni jonowych domieszek wbudowujących się w miejsca anionowe i kationowe na zachowanie tych modów. Autorka zwraca uwagę na różnice w źródłach naprężenia w badanych warstwach wywołanym przez wbudowywanie się domieszek oraz orientację podłoża szafirowego zestawiając wyniki ramanowskie z pomiarami XRD dla warstw domieszkowanych azotem. To bardzo interesujący wynik, pokazujący jak trudno jest wyciągać jednoznaczne wnioski na temat wpływu różnych czynników na naprężenie w warstwach epitaksjalnych. Jak już wcześniej wspomniałem bardzo cennym rezultatem tych badań, jest pokazanie, że jednoczesne domieszkowanie antymonem i magnezem może być wykorzystane do kompensacji naprężeń w warstwach MgZnO. Cenna jest też dyskusja dotycząca dodatkowych modów pojawiających się w widmach ramanowskich badanych warstw, w kontekście nieporządku łamiącego symetrię translacyjną kryształu oraz drgań lokalnych związanych z domieszkami i ich kompleksami. To trudna analiza i jestem pod wrażeniem jej dogłębności, zwłaszcza w sytuacji gdy dodatkowe mody są zwykle szerokie i nakładają się na siebie.

Część IV (Summary) stanowi podsumowanie całej pracy, dobrze odzwierciedlając jej zawartość.

Mgr Karolina Paradowska wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu i umieściła w bibliografii 191 pozycji. W znakomitej większości są to oryginalne artykuły naukowe, dobrze dobrane do podejmowanych w pracy doktorskiej zagadnień.

W mojej ocenie rozprawa jest dobrze zredagowana po angielsku i czyta się ją dobrze. Ze względu na szczegółową dyskusję parametrów widm ramanowskich, bardzo ważne dla odbioru pracy są podsumowania, które podkreślają najważniejsze rezultaty i wnioski. Za drobne niedociągnięcie można uznać brak skali w zbliżeniach interesujących obszarów na głównych rysunkach. To utrudnia zrozumienie prezentowanych rezultatów i zmusza czytelnika to sprawdzenia wartości energii poszczególnych modów rozpatrywanych w pracy. Na części rysunków brakuje też podpisów poszczególnych pików. W podpisach tabel w rozdziale 7 brakuje wyjaśnienia co znaczy wartość $\Delta\omega$, która oczywiście jest zdefiniowana wcześniej w tekście, ale dodanie tej informacji w podpisie ułatwiłoby czytelnikowi zrozumienie prezentowanych wyników. Te braki nie wpływają jednak znacząco na ogólny bardzo dobry odbiór pracy.

W podsumowaniu, chciałbym podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa prezentuje nowe i interesujące wyniki plasujące się w aktualnym nurcie badań światowych, w obszarze materiałów dla elastycznej optoelektroniki, biosensorów, jak również dla

fotowoltaiki. O wartości uzyskanych w ramach projektu doktorskiego wyników świadczy fakt, że zostały opublikowane w trzech artykułach w renomowanych czasopismach specjalistycznych. W swoim dorobku mgr Karolina Paradowska ma ponadto już 6 innych artykułów w czasopismach z listy filiadelfijskiej (w większości w Journal of Alloys and Compounds), jeden artykuł w materiałach konferencyjnych 14th Student's Science Conference 2016 oraz jeden w Przeglądzie Elektrotechnicznym. Jeśli chodzi o artykuły związane z rozprawą, to najlepiej cytowany jest artykuł „Effect of annealing on photoluminescence and Raman scattering of Sb-doped ZnO epitaxial layers grown on a-Al₂O₃”, opublikowany w Journal of Alloys and Compounds w roku 2019. Był on dotychczas cytowany już 7 razy przez innych badaczy (według Web of Knowledge).

Warte podkreślenia jest to, że mgr Karolina Paradowska angażowała się również w projekty nie związane z projektem doktorskim. Dzięki temu ma już 36 cytowań (bez autocytowań), a jej indeks h wynosi 4, co jest to bardzo dobrym wynikiem na tym etapie kariery naukowej.

W mojej opinii mgr Karolina Paradowska pokazała, że opanowała metodę spektroskopii ramanowskiej i potrafi zinterpretować uzyskane wyniki oraz odnieść je do wyników uzyskanych z wykorzystaniem innych metod eksperymentalnych i skonfrontować z aktualną wiedzą w dziedzinie. Jest to więc już dojrzała badaczka, który może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Karoliny Paradowskiej do dalszych etapów procedury doktorskiej.

