

Warszawa, 28 lipca 2010 r.

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
02-668 Warszawa
Al. Lotników 32/46

**Recenzja pracy doktorskiej
mgr Estery Michaluk
z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie
zatytułowanej
„Dynamika elektronów w ZnO wyznaczana z badań rezonansu
spinowego”**

Praca doktorska pani Estery Michaluk przygotowana została w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem profesora dr hab. Zbysława Wilamowskiego.

Złożona do oceny praca, choć w moim odczuciu zawiera dużo bardzo oryginalnego materiału badawczego, nie została oparta na cyklu publikacji w czołowych pismach naukowych. W bazie danych znalazłem wyłącznie dwie prace E. Michaluk z roku 2006, a więc ze wstępnego etapu wykonywania doktoratu. Brak istotnego dorobku naukowego kandydatki nie ułatwia pracy recenzenta, ponieważ najistotniejsze rezultaty rozprawy nie zostały zweryfikowane w procesie recenzji do czasopism naukowych. **Oslabia to moją pozytywną ocenę złożonej rozprawy.**

Zanim przystąpię do opisu zawartości rozprawy chciałbym zauważyć, że tytuł rozprawy jest dosyć mylący. Autorka nie dyskutuje dynamiki procesów pułapkowania elektronów, czasów życia fotoluminescencji, itp... . Lepszym tytułem byłby „Dynamika oddziaływań spinowych...”.

Praca napisana jest bardzo nierówno. Główna część pracy napisana jest bardzo precyzyjnie, czyta się ją przyjemnie, a ilość usterek redakcyjnych jest bardzo mała. Natomiast rozdziały drugi i 7-9 rozczarowują.

Rozdział drugi („Tlenek cynku”) napisany jest nieporadnie, zawiera wiele usterek i czasami sprzeczne informacje. Na stronie drugiej autorka dziękuje projektowi Innowacyjnej Gospodarki, z którego była finansowana. Dziwne jest dla mnie, że omawiając możliwe zastosowania ZnO nie wspomina o tych, które są przedmiotem tego projektu. Wypadałoby też zacytować prace wykonywane w sąsiednich laboratoriach, w szczególności, że część z nich także dyskutuje naturę dominujących stanów donorowych w ZnO. **Spodziewałem się też lepszego cytowania i omówienia rozległej literatury na temat ZnO, w tym pomiarów EPR, ENDOR, ODMR dotyczących płytkich donorów w ZnO.**

Zacytuję teraz kilka z nieporadnych stwierdzeń zamieszczonych w rozdziale drugim.

Strona 15-ta - „Atomy pierwszej warstwy są tu ułożone tak, że stykają się z sześcioma sąsiednimi...” Rozumiem, że sąsiedują z sześcioma, a nie stykają się.

Na stronie 16-tej autorka omawia charakter wiązań w ZnO. Czytający nie wie jakie są to wiązania. Najpierw stwierdzone jest, że wiązania są silnie kowalencyjne. W następnym zdaniu, że tylko częściowo kowalencyjne, a zaraz potem, że są jonowe. To jak to w końcu jest?

Na rysunkach 2.2 i 2.3 pokazany jest układ pasm energetycznych w ZnO. Autorka zaczyna od stwierdzenia, że typowy układ pasm to ten pokazany na rysunku 2.2 i że rozczepienie w wyniku oddziaływania spin orbitalnego jest większe od tego wywołanego polem krystalicznym. Zaraz potem pokazuje, że dla ZnO jest dokładnie odwrotnie i zmienia się także kolejność poziomów w paśmie walencyjnym. Po co więc pokazywać mylący rysunek 2.2?

Na stronie 17-tej autorka pisze „pasma walencyjne... jest trzykrotnie zdegenerowane ze względu na wpływ wewnętrznego pola krystalicznego oraz oddziaływania spin-orbitalnego”. Te oddziaływania natomiast znoszą degenerację pasma walencyjnego, a więc zacytowane stwierdzenie jest błędne.

W Tabeli I autorka podaje wartości stałych sieci w ZnO. Podaje tutaj błędnie, że stała a jest różna od b . Prawidłowo powinno być podane, że są to stałe sieci a i c .

Zamiast dwuekscyton używa się określenia bieksyton, a ekscytron (Tabela 2) to oczywiście ekscyton.

Rozdział drugi autorka kończy pokazując wyniki pomiarów oporności próbki. Na podstawie tego pomiaru stwierdza, że udowodniony jest transport hoppingowy w temperaturach poniżej 15 K. Według mnie jest to wyłącznie hipoteza naukowa. Oporność próbki zależy od koncentracji swobodnych nośników, mechanizmu ich rozpraszania i gęstości stanów zdelokalizowanych w paśmie przewodnictwa. Te wielkości zależą od temperatury! Wypadałoby spróbować opisać zmierzoną zależność uwzględniając ten fakt. W innym przypadku trudno jest stwierdzić, czy rzeczywiście mamy do czynienia z transportem hoppingowym (choć jest to prawdopodobne) i jaka jest jego energia aktywacji. Podana

wartość 1.2 meV obarczona jest prawdopodobnie dużym błędem. A' propos, błędy pomiarowe nie są szacowane w całej rozprawie. W szczególności wypadaloby podać dokładność wyznaczania temperatury pomiaru w zakresie temperatur bliskich 4.2 K. Z doświadczenia wiem, że takie pomiary są trudne i obciążone sporym błędem. Zdziwiałoby mnie dokładność podawanych temperatur, a w konsekwencji energii aktywacji.

Kolejne rozdziały rozprawy (3-6) napisane są już lepiej.

W rozdziale trzecim autorka omawia technikę elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Ten rozdział zawiera tylko kilka małych usterek. Oddziaływanie „spin-siatka” (strona 27) to oczywiście oddziaływanie spin-sieć. Podana wartość czynnika Landego 1.95 (strona 33) dla elektronów w paśmie przewodnictwa (także na płytkich donorach) dotyczy ZnO, co nie jest napisane w tekście. Jeśli tak, to w pracach, które ja znam, odpowiedni g-czynnik jest bliski 1.96.

Rozdział czwarty niestety znowu rozczarowuje. Autorka analizuje wyniki pomiarów EPR donorów w ZnO. Krótko omawia podawane w literaturze propozycje i dyskutuje co może być źródłem n-typu ZnO. Następnie stwierdza, że w badanych próbkach donorem jest wodór.

Skąd to wiadomo?

(a) Czy z wartości g-czynnika ($g_{\text{par}}=1.9569$, $g_{\text{perp}}=1.9553$), jeśli tak to dlaczego nie jest tutaj cytowana praca D.M. Hofmanna i współpracowników (EPR i ENDOR, PRL 88, 045504-1 (2002), referencja nr. 2 w doktoracie, a' propos z błędną listą autorów!), gdzie obserwowano podobne g-czynniki?

(b) Czy z energii aktywacji (Rys. 2.6)? Jeśli tak, to te obserwowane przez autorkę są różne od podanych we wspomnianej powyżej pracy (35 +/- 5 meV).

W laboratoriach w oddziale, w którym wykonywano pracę doktorską, dostępne są techniki pomiarowe, które pomogłyby poprzeć lub odrzucić cytowaną powyżej hipotezę. **Słabością rozprawy jest brak uzupełniających pomiarów innymi technikami pomiarowymi.** Wystarczyłoby nawet zacytować wyniki pomiarów robionych na podobnych (tych samych) próbkach!

Przy okazji dyskusji przyczyn anizotropii sygnału EPR warto zaznaczyć, że może ona wynikać ze struktury donora, jego lokalnej symetrii (patrz wspomniane już pomiary ENDOR dla donora wodorowego w ZnO) i symetrii badanego kryształu. **W kryształach o strukturze wurcytu sygnał EPR donora zawsze powinien być anizotropowy!** Takie g-czynniki podawane są w literaturze naukowej o płytkich donorach w ZnO! **Jeśli nie wiemy dla jakiego donora wykonano pomiary, to podane w rozprawie wytłumaczenie anizotropii sygnału EPR jest wyłącznie hipoteza naukową!** Szkoda, że autorka jest bezkrytyczna do stawianych hipotez naukowych!

Ponadto, zadziwia mnie fakt braku jakiegokolwiek dyskusji, dlaczego obserwowano dwie różne energie aktywacji w pomiarach elektrycznych (opór próbki). Według mnie w badanych próbkach dominowały różne donory.

Autorka tłumaczy obserwowaną anizotropię sygnału EPR polem Rashby (główny wkład do obserwowanej anizotropii). **Jest to fascynujące wytłumaczenie, ale nie może być traktowane jako fakt naukowy póki:**

(a) nie jest wyjaśniona natura badanego donora

oraz

(b) odrzucona została podawana przez wszystkich innych interpretacja anizotropii linii EPR.

Jeśli proponuje się nową interpretację obserwowanej anizotropii sygnału EPR, to wypadaloby krytycznie ustosunkować się do innych prac w tej dziedzinie i wyjaśnić, dlaczego podawana tam interpretacja anizotropii jest w opinii autorki błędna.

Pokazana na rysunku 4.9 analiza kształtu linii EPR zadziwia! Jak rozumieć podane błędy dopasowania? W przypadku amplitudy jest to 49.20343 ± 4168.87945 i podobnie dla pola rezonansowego! Tak podane parametry dopasowania nie mają sensu. W tym kontekście zabawnie brzmi zamieszczone następnie w tekście stwierdzenie, że „tak dobre dopasowanie otrzymaliśmy dla wszystkich próbek”.

Rozdział piąty zawiera opis mechanizmów zawężenia linii rezonansu spinowego w ZnO. Jest to najlepiej napisana część rozprawy zawierająca najciekawszy materiał badawczy i jego analizę.

Kolejne rozdziały – 6-9 są napisane bardzo skrótowo! Czy warto nazywać części 7-9 rozdziałami? Może nazwanie ich dodatkami byłoby lepsze, w szczególności, jeśli każda ta część to około jednej strony tekstu.

Niewątpliwie najciekawsza jest tutaj hipoteza natury dodatkowego sygnału EPR obserwowanego w silnie wygrzewanych próbkach ZnO. Wielka szkoda, że autorka ponownie skąpi nam informacji, co spowodowało to wygrzewanie:

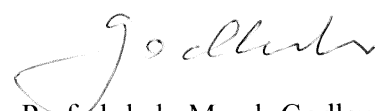
(a) Czy próbka jest metaliczna?

(b) Jaka jest koncentracja swobodnych nośników, jak wyglądała fotoluminescencja badanych próbek.

Bez tych informacji podawana zaawansowana analiza sygnału i jego natury jest tylko hipotezą naukową. Wielka szkoda. Wypadałoby także ustosunkować się do znanego w literaturze zjawiska, że wygrzewanie próbek ZnO generuje nowe płytkie donory w sieci ZnO!

Podsumowując, uważam, że uzyskane wyniki są wartościowe, choć ich analiza jest kontrowersyjna. Mimo moich uwag krytycznych uważam, że rozprawa spełnia wymogi formalne stawiane przez odpowiednią ustawę o stopniach naukowych. Zwracam się o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów procedury.

Z poważaniem



Prof. dr hab. Marek Godlewski