

Warszawa, 28 maja 2021

Prof. dr hab. Izabella Grzegory

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Pieniążek, pod tytułem
Lokalne właściwości optyczne mikrosłupków ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pod tytułem **Lokalne właściwości optyczne mikrosłupków ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną** została wykonana w Zespole Mikroskopii i Spektroskopii Elektronowej (ON4.4) Oddziału Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych (ON4) Instytutu Fizyki PAN. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Bogdan J. Kowalski podczas gdy promotorem pomocniczym dr hab. Bartłomiej S. Witkowski.

Doktorantka, Pani mgr Agnieszka Pieniążek, jest współautorką 3 publikacji związanych bezpośrednio z tematem rozprawy, a także 12 innych publikacji naukowych. Prace związane z doktoratem są opublikowane w bardzo dobrych periodykach (Optical Mat. Express, Nanoscale i NanoExpress), a Doktorantka jest pierwszym autorem dwóch z trzech wspomnianych artykułów. Ponadto Pani mgr Pieniążek wygłosiła 5 referatów konferencyjnych, z czego 3 na zaproszenie. Wszystkie referaty dotyczyły bezpośrednio tematyki pracy doktorskiej, co potwierdza, że tematyka ta interesuje międzynarodowe środowisko naukowe. Liczba cytowań wszystkich prac Doktorantki, wg bazy Web of Knowledge, wynosi 40, z czego 12 cytowań odnosi się do prac związanych z doktoratem (lata 2016-2019-2021). Liczba cytowań nie jest spektakularna, ale może to wynikać ze stosunkowo świeżych dat opublikowania odnośnych prac.

Rozprawa doktorska dotyczy szczegółowych badań własności optycznych mikrosłupków ZnO osadzonych na podłożach GaN metodą hydrotermalną, a także bardziej skomplikowanych struktur tj. pojedynczych i wielokrotnych studni kwantowych ZnMgO/ZnO/ZnMgO osadzonych na ścianach c mikrosłupków, metodą MBE.

Praca składa się z 11 rozdziałów, z których pierwszych 7 stanowi prezentację podstaw naukowych oraz metodycznych do rozdziałów 8-11, gdzie opisane są oryginalne wyniki pomiarów i ich interpretacja. Praca zwieńczona jest imponującą bibliografią przedmiotu liczącą 272 pozycje.

W Rozdziale 1 sformułowane zostały cele prowadzonych badań, które wiążą się z optymalizacją interesujących metod syntezy: hydrotermalnej dla mikrośłupków ZnO oraz hybrydowej, z udziałem MBE, dla osiowych heterostruktur ZnMgO/ZnO/ZnMgO. Obie metody są z powodzeniem rozwijane w IF PAN, a wkład Autorki w ten rozwój jest znaczący, o czym świadczy ta praca oraz związane z nią publikacje naukowe. W Rozdziale 1 wyspecyfikowane są też zadania, wykonanie których ma służyć „realizacji wyznaczonych celów i udowodnienia postawionych tez”. **Zauważam, że tezy nie zostały *explicite* postawione.** W ostatnim akapicie Rozdziału 1 Autorka zaznacza, że metodyka jej badań wynika z cytowanej literatury, a konkluzje z porównania z danymi literaturowymi. **Brakuje mi deklaracji, nawet ostrożnej, który element pracy stanowił największe wyzwanie i nie jest (nie był) dotychczas opisany w literaturze, ze względu na swoją oryginalność.**

W Rozdziale 2 scharakteryzowane są podstawowe własności niskowymiarowych struktur półprzewodników szerokoprzerwowych. Rozdział jest ciekawy i umiejętnie nawiązuje do zagadnień rozważanych w oryginalnej części pracy, a mianowicie specyfiki własności opisywanych struktur w odniesieniu do kryształów objętościowych.

Rozdział 3 dotyczy podstawowych własności ZnO i ZnMgO, głównie struktury krystalicznej (ze zwróceniem uwagi na ograniczenie zawartości Mg ze względu na strukturalne przejście fazowe) oraz struktury pasmowej (ze zwróceniem uwagi na nieciągłość pasm energetycznych w strukturach kwantowych). Wskazane są własności fizyczne ZnO, które mają lub mogą mieć znaczenie praktyczne.

Wyczerpujące omówienie własności optycznych półprzewodników w odniesieniu do ZnO, znajduje się w Rozdziale 4. Rozdział ten stanowi bogate kompendium wiedzy na temat luminescencji w ZnO wraz z omówieniem podstaw fizycznych procesów rekombinacji promienistej i niepromienistej i jako takie, ma wysoką wartość edukacyjną dla badaczy zajmujących się ZnO, a w szczególności identyfikacją defektów za pomocą badań optycznych.

Uwagą redakcyjną jest tu użycie na stronie 34, słów: „implementowanych” oraz „implementacji” zamiast implantowanych i implantacji, odpowiednio. Też zwrot: „Za pochodzenie pasma $e-A^0$... uznano akceptor..” na stronie 36, nie jest zbyt fortunny. Na Rysunku 4.7.1, dla intensywności, może bardziej odpowiednia byłaby skala logarytmiczna. W skali liniowej bogata struktura widma jest niezbyt czytelna, a ma tu znaczenie niejako, referencyjne. Zaznaczam, że niezręczności redakcyjnych jest w tej pracy wyjątkowo mało.

W Rozdziale 5 omówione są zjawiska związane z całkowitym wewnętrznym odbiciem światła w strukturach półprzewodnikowych stanowiących rezonatory optyczne. Szczególna uwaga jest poświęcona tzw modom galerii szeptów, które to mody udało się zaobserwować Autorce w badanych mikroslupkach ZnO. **Ciekawe, czy byłaby szansa otrzymania emisji polarytonowej w slupkach ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną ? Być może po optymalizacji procesu syntezy wynikającej z tej pracy? A może poprzez zastosowanie jeszcze lepszego podłoża GaN?**

Na Rysunku 5.1.1 kąt jest oznaczony jako 60°C , co jest drobną nieścisłością.

Rozdział 6 odnosi się do metod wzrostu stosowanych dla otrzymania mikroslupków ZnO i struktur kwantowych na powierzchni (0001) tych mikroslupków. Zaprezentowany opis metody hydrotermalnej (ZnO) oraz MBE (struktury ZnMgO/ZnO/ZnMgO) jest dość lakoniczny, co nie dziwi ponieważ sam wzrost nie jest przedmiotem tej pracy. W odniesieniu do metody hydrotermalnej, Autorka specyfikuje główne parametry procesu wzrostu, które mają wpływ na rozmiar i morfologię mikroslupków ZnO. Wpływ tych czynników na własności optyczne jest przedmiotem tej pracy. **Ciekawe, czy ciśnienie też odgrywa rolę w omawianym procesie?** Wysokie ciśnienie jest powszechnie stosowane w metodzie hydrotermalnej (ZnO, SiO₂) jak i amonotermalnej (GaN). **We wstępie (cele pracy), Autorka wspomina, że zastosowana metoda hydrotermalna jest wspomagana mikrofalowo. W jakim celu?**

Zaznaczone jest, że proces syntezy ZnO zatrzymuje się po ok. 3 minutach, a czas procesu nie ma wpływu na rozmiar mikroslupków. **Czy ten czas zawiera się w przedziale 0-3 minuty, czy > 3 minut?** Taka informacja rzucić by mogła światło na mechanizm wzrostu.

Ważnym elementem wstępnej części pracy jest Rozdział 7, w którym bardzo dobrze scharakteryzowane są techniki pomiarowe stanowiące główny warsztat badawczy Doktorantki. Opisana jest skaningowa mikroskopia elektronowa i stowarzyszona z nią, katodoluminescencja (CL). Podany zestaw informacji wraz z wynikami symulacji Monte Carlo procesów wnikania elektronów do badanego kryształu, stanowi dobrą podstawę do analizy uzyskanych w dalszych rozdziałach wyników oryginalnych. **Na Rysunku 7.1.1.5, ilustrującym zjawisko gaszenia luminescencji (mapy dla 3.36 eV), widać szereg jasnych, niejednorodnie rozłożonych punktów. Czy jest jakaś interpretacja tego obrazu?**

W Rozdziale 8 rozważany jest wpływ warunków wzrostu na luminescencję mikroslupków ZnO. Analiza bazuje na wynikach pomiarów spektralnie i przestrzennie rozdzielczej CL, co pozwoliło na wyciągnięcie dobrze uzasadnionych wniosków dotyczących natury i rozkładu przestrzennego defektów punktowych i sieciowych w badanych obiektach. Na str. 71 zauważa się istotną rolę jaką w analizie defektów punktowych w ZnO, odgrywa obecność luk cynkowych, które wykazują małą energię tworzenia. Wiadomo jest, że energia tworzenia defektów punktowych w kryształach silnie zależy od położenia poziomu

Fermiego. Np. w GaN, luki galowe (akceptor) łatwo się tworzą gdy rosnący kryształ jest silnie typu n. W kryształach GaN:Mg, z reguły, półizolujących, obecności luk galowych nie stwierdza się (metoda anihilacji pozytronów). **Jak ta sytuacja wygląda w ZnO?**

Czy można wyjaśnić silną niejednorodność emisji 3.41 eV (FX) z Rysunku 8.1.8c? Czy taki rozkład jest powtarzalny dla innych słupków?

W wyniku szczegółowej analizy widm oraz map przestrzennych i spektralnych CL mikroslupków otrzymywanych przy różnym pH roztworu reakcyjnego, zaproponowano ważną konkluzję, że mikroslupki syntetyzowane przy pH=7 mają najwyższą jakość krystaliczną, ze zbioru 6 zmiennych pH, w przedziale 6,75 do 8. Jednym z argumentów (oprócz wysokiej wartości stosunku I_{NBE}/I_{DLE}) jest brak struktury subtelnej NBE. Jednocześnie, dla serii mikroslupków z pH 7-8 stwierdza się wzrost roli centrów rekombinacji niepromienistej i defektów strukturalnych czemu towarzyszy zanik struktury subtelnej pasma przykrawędziowego. Można tu dostrzec pewną niespójność.

Oprócz pH roztworu hydrotermalnego, analizowany był też wpływ stężenia prekursora cynku oraz temperatury syntezy na morfologię, gęstość i własności optyczne mikroslupków ZnO.

Na podstawie analizy mikroskopowej oraz charakteru widm CL, wskazane zostało optymalne stężenie prekursora dla uzyskania maksymalnej intensywności emisji krawędziowej przy stosunkowo najniższej intensywności pasma defektowego.

Jeśli chodzi o analizę wpływu temperatury, to okazało się, że drastycznie najwyższe (10,1 w stosunku do 0,4 i 0,5!) wartości stosunku I_{NBE}/I_{DLE} uzyskano dla temperatury 70°C, która była najwyższą badaną temperaturą z szeregu 30, 50 i 70°C. **Nasuwa się pytanie, czy dalszy wzrost temperatury byłby wskazany dla dalszej optymalizacji jakości widma CL ?**

Jeszcze wyższe wartości stosunku I_{NBE}/I_{DLE} (powyżej 40 !) zostały osiągnięte poprzez wygrzewanie mikroslupków (Rozdział 9) w temperaturze 400°C, w atmosferze azotu. Do wygrzewania zostały użyte próbki syntetyzowane z roztworów o pH 6,75 i 7,75. Wygrzewanie w temperaturze 800°C zarówno w atmosferze azotu, jak i tlenu prowadziło do pojawienia się charakterystycznej ziarnistej struktury w rozkładzie intensywności emisji przykrawędziowej (Rys. 9.1.2 i 9.1.8). **Czy istnieje interpretacja natury takiej kwazierychodowej struktury ?** Struktura ta jest szczególnie wyraźna na mapie z Rysunku 9.1.8a. Rozdział 10 poświęcony jest szczegółowej analizie struktury subtelnej pasma przykrawędziowego i defektowego w widmach CL. Mapy CL mikroslupków o wysokiej (najwyższej?) jakości strukturalnej wykazywały charakterystyczny rozkład intensywności skoncentrowany wokół zewnętrznej granicy sześciokątnego przekroju poprzecznego słupków. Za pomocą klarownej i przekonującej analizy subtelnej

struktury pasma przykrawedziowego, obserwowany rozkład został zinterpretowany jako objaw wystąpienia w widmie, poprzecznych modów galerii szeptów (WGM).

Analiza charakteru widma w obszarze emisji związanej z defektami, o podobnym, brzegowym rozkładzie intensywności wykluczyła podobną interpretację.

Interesującym aspektem zauważonym również w tej części pracy, jest wpływ jakości podłoża GaN użytych do osadzania mikrośłupków ZnO. Rozważenie wpływu jakości podłoża na występowanie defektów punktowych i rozciągniętych w mikrośłupkach wydaje się dość krytyczne, chociażby dlatego, że jedynie słupki na podłożach wyższej jakości (!) wykazały charakter mikrownęk optycznych i obecność WGM, w odróżnieniu od słupków identycznie syntetyzowanych, ale na innych podłożach.

Rozdział 11 pracy dotyczy bardziej zaawansowanych obiektów, a mianowicie studni kwantowych ZnMgO/ZnO/ZnMgO osadzanych na powierzchni c uprzednio omawianych heksagonalnych mikrośłupków ZnO, metodą MBE. Przed właściwym procesem wzrostu stosuje się obróbkę w plazmie tlenowej w celu wykreowania na powierzchni podłoża GaN nanowarstwy Ga_2O_3 , która powinna zapobiegać osadzaniu wysokiej jakości struktury kwantowej poza powierzchniami mikrośłupków. Układ atomów na Rys. 11.1.2 odpowiadający podłożu GaN i ZnO na utlenionym podłożu GaN wygląda identycznie. **Skąd wniosek o niskiej jakości ZnO/ Ga_2O_3 /GaN ?**

W opisie procesu MBE specyfikuje się brak obrotu podłoża oraz kierunkowość wiązki molekularnej.

Dlaczego zatem cień na Rys. 11.1.3 jest symetryczny ?

Optymalizacja warunków wzbudzenia CL za pomocą profilowania energetycznego badanej struktury za pomocą symulacji Monte Carlo i zestawienie symulacji z wynikami pomiarów robi duże wrażenie. Trudno się dziwić, że Rys. 11.1.5 jest oparty na Rys. 4 z artykułu w Nanoscale, którego Doktorantka jest pierwszym autorem. Analiza widm CL, ich ewolucji w funkcji temperatury oraz głównych mechanizmów poszerzenia spektralnego linii widmowych jest przeprowadzona bardzo profesjonalnie, wykazuje wysoką biegłość Autorki w stosowaniu metod eksperymentalnych i symulacji, a także dogłębną znajomość literatury przedmiotu.

Uwaga redakcyjna dotyczy opisu Rys. 11.1.11, gdzie omawiana jest mikro-PL dla mikrośłupków z heterostrukturami, o wyraźnie różnych średnicach: 2 i 30 mikrometrów. Na Rys. 11.1.11 wskazane są średnice 1,5 i 30 mikrometrów.

Wielostudnie kwantowe na mikrośłupkach ZnO były badane również, za pomocą monochromatycznych map CL dla poszczególnych linii emisyjnych. Dość charakterystyczne jest pojawianie się silnej emisji ze ścian bocznych z lewej strony mikrośłupków (11.2.3, 11.2.6, czy 11.2.8). **Skąd te efekty, skoro wzrost nanostruktur ma miejsce jedynie na ścianach c?**

Reasumując, poziom naukowy recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam za bardzo wysoki. Doktorantka wykazała głęboką znajomość tematyki, na której koncentruje się doktorat. Dotyczy to zarówno podstaw fizycznych analizowanych zjawisk, jak i aktualnego stanu wiedzy na temat własności optycznych ZnO i struktur związanych z tym interesującym półprzewodnikiem. Autorka biegle i ciekawie posługuje się wybranymi metodami eksperymentalnymi, symulacjami oraz modelowaniem badanych procesów fizycznych. Zgadzam się z Doktorantką w opinii wyrażonej przez nią we wprowadzeniu do rozprawy, że w ramach tej pracy doktorskiej „powstała spójna koncepcja wyjaśniająca zdecydowaną większość obserwowanych zjawisk”. W konkluzjach pracy zasygnalizowane są drogi kontynuacji prowadzonych badań w kierunku zaobserwowania emisji polarytonowej i konstrukcji lasera.

Praca jest bardzo starannie zredagowana. Pomyłki edytorskie, czy językowe są bardzo nieliczne i wskazałam je dla tylko dla porządku.

Uwagi i pytania, które zaznaczyłam tłustą czcionką, wskazują na pewne niespójności, ale też świadczą o tym, że lektura tej pracy skłania do dyskusji, co w większości przypadków, włącznie z omawianym, jest cechą wielce pozytywną.

W podsumowaniu tej oceny stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Agnieszki Pieniążek pt **Lokalne właściwości optyczne mikroslupków ZnO otrzymywanych metodą hydrotermalną**, spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 2003r. z późniejszymi zmianami) i wnosi do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów postępowania doktorskiego.