

Warszawa, 20.02.2019 r.

dr hab. Michał A. Borysiewicz
Instytut Technologii Elektronowej
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Dawida Jarosza
p.t. „Warstwy i struktury kwantowe na bazie ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ otrzymane metodą PA-MBE
do zastosowań w optoelektronice”

Recenzowana praca poświęcona jest doświadczalnym badaniom możliwości wytwarzania struktur laserów UV pompowanych optycznie na bazie ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$ na drodze homo i heteroepitaksji z zastosowaniem techniki epitaksji z wiązek molekularnych, z udziałem plazmy tlenowej (PA-MBE). Tematyka laserów półprzewodnikowych o emisji w zakresie ultrafioletowym należy do intensywnie badanych w ostatnich latach. Obszar ten jest aktualnie zdominowany przez prace dotyczące struktur opartych na półprzewodnikach azotkowych, jednakże tlenek cynku i stop tlenku cynku z magnezem postrzegane są jako materiały mogące w przyszłości zastąpić azotki w tych zastosowaniach, dzięki znacznie niższej temperaturze wzrostu epitaksjalnego, większej energii wiązania ekscytonu umożliwiającej obniżenie progu wystąpienia akcji laserowej w temperaturze pokojowej oraz mniejszym wbudowanym polom elektrycznym, redukującym separację elektronów i dziur w studniach kwantowych. Technologia i wiedza dotycząca wytwarzania struktur ZnO i materiałów pokrewnych nie jest jeszcze na takim poziomie dojrzałości jak w przypadku półprzewodników azotkowych, co stwarza korzystne warunki do prowadzenia prac badawczych w tym obszarze. Niniejsza praca dobrze nawiązuje do tych trendów.

Główny cel jaki postawił sobie Autor rozprawy to:

- wytworzenie struktur laserowych na bazie ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ pompowanych optycznie

Cel ten został rozbity na dwa kroki:

- wytworzenie struktury laserowej na podłożu szafirowym o orientacji a oraz wykonaniu podstawowej charakteryzacji struktury laserowej;
- wytworzeniu struktury laserowej na objętościowym kryształzie ZnO-c.

Do zrealizowania celu głównego Autor założył konieczność osiągnięcia celów pośrednich, którymi były:

- zbadanie wpływu poszczególnych parametrów wzrostu na zawartość Mg w trójskładnikowych warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$;
- opracowanie metody wytwarzania wysokiej jakości warstw ZnO i $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Tematyką dodatkową poruszaną w rozprawie jest zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływanie ekscyton-fonon w strukturach kwantowych ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Praca realizowana była w Zespole wzrostu MBE nanostruktur tlenkowych ON 4.7 Oddziału Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodnikowych Szerokoprzerwowych ON-4 Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w środowisku posiadającym wszelkie kompetencje naukowe i techniczne, jak również najwyższej klasy zaplecze sprzętowe, niezbędne do przeprowadzenia zaplanowanych badań. Reaktor MBE używany podczas rozprawy był reaktorem najnowszej generacji, którego instalacja nastąpiła niedługo przed rozpoczęciem pracy przez Autora. Ze względu na duży stopień komplikacji oraz silne wyspecjalizowanie tego typu urządzeń, użytkownicy niejednokrotnie zmagają się z problemami eksploatacyjnymi i konstrukcyjnymi, co wydłuża czas osiągnięcia pełnej sprawności i stabilności aparatury. Miało to miejsce także w przypadku niniejszej rozprawy.

Rozprawa obejmuje 171 stron. Wyniki badań własnych mgr. Jarosza poprzedzone są częściami obejmującymi wprowadzenie, zarys wybranych właściwości ZnO oraz struktur laserowych (rozdział I) oraz opis technologii epitaksji z wiązek molekularnych z udziałem plazmy tlenowej oraz innych użytych układów badawczych i pomiarowych (rozdział II). Części te wprowadzają w zjawiska fizyczne związane z tematyką pracy, omawiają istniejący stan wiedzy, a także opisują wykorzystywane technologie wytwarzania struktur epitaksjalnych oraz pomiaru ich własności. Materiał został prawidłowo dobrany pod kątem merytorycznym, niestety układ treści pozostaje czasami chaotyczny i nie przebiega spójną linią narracyjną, co utrudnia odbiór tej części czytelnikowi. Przykładowo, opis stanowiska pompowania optycznego oraz pomiaru emisji laserowej znajduje się dopiero na

stronie 138, w części dotyczącej wyników eksperymentalnych pracy, podczas gdy powinien znaleźć się we wstępie. Ponadto, często nie podano celu wykonywania kroków technologicznych lub opisano je nieprecyzyjnie. Przykładowo, na stronie 59 w zakresie przygotowania podłoży szafirowych, poza ogólnikowym hasłem ich 'oczyszczenia' brak informacji na temat tego co powodują kolejne etapy procedury w skali atomowej - tak istotnej dla wzrostu MBE (odtłuszczanie w rozpuszczalnikach, czyszczenie w kwasie siarkowym), czy też nieprecyzyjne stwierdzenie o „kąpieli” w trójchloroetylenie odbywającej się w 160°C i „analogicznie w acetonie i izopropanolu”, podczas gdy temperatury ich wrzenia wynoszą odpowiednio 56°C i 82.5°C. Jasnym jest, że eksperymentalnie kroki te były wykonywane przez Doktoranta w sposób właściwy, jednakże przykład ten odzwierciedla nieścisłości, które w mojej ocenie nie powinny występować w rozprawie doktorskiej.

Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały III, IV. i V. Każdy z nich rozpoczyna się krótkim szczegółowym wprowadzeniem w tematykę oraz nakreśleniem problemu badawczego, po czym następuje opis prac własnych. W pierwszym z wymienionych rozdziałów, Autor bada możliwości realizacji inżynierii przerwy energetycznej roztworu stałego $Zn_{1-x}Mg_xO$ poprzez kontrolę wielkości strumieni Mg i Zn, kontrolę temperatury podłoża oraz kontrolę przepływu tlenu przy ustalonej mocy generacji plazmy tlenowej. Doktorant omawia i prezentuje eksperymentalnie powszechnie stosowane w technologii PA-MBE podejście do kontroli składu warstw $Zn_{1-x}Mg_xO$ na drodze kontroli wielkości strumienia Mg przy ustalonym strumieniu Zn oraz porównuje z podejściem odwrotnym, identyfikując pierwsze z nich jako optymalne z punktu widzenia własności warstw. Następnie Doktorant analizuje przyczyny niejednorodności przestrzennej składu warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ w zależności od położenia źródeł Zn, Mg i O wyznaczając szybkość obrotu podłoża podczas wzrostu warstwy umożliwiającą zachowanie najlepszej jednorodności składu warstwy. Kolejny opisany etap prac dotyczy kontroli składu warstwy $Zn_{1-x}Mg_xO$ na drodze zmiany temperatury podłoża podczas wzrostu, gdzie Doktorant przeprowadza analizę prędkości wzrostu i jakości otrzymanych warstw w zależności od temperatury podłoża, z uwzględnieniem licznych zjawisk zachodzących podczas wzrostu, co posłużyło do oszacowania optymalnych temperatur wzrostu oraz wyjaśnienia powodu wzrostu zawartości Mg w warstwie podczas wzrostu temperatury podłoża. Ostatnia część rozdziału III opisuje szereg eksperymentów służących opracowaniu innowacyjnej metody szybkiej zmiany zawartości Mg w warstwach $Zn_{1-x}Mg_xO$ struktur wielowarstwowych poprzez kontrolę przepływu tlenu, która została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP. Rozdział III jest według mnie najlepiej napisaną częścią całej pracy i

pokazuje zrozumienie przez Doktoranta procesów zachodzących podczas wzrostu, zrozumienie konstrukcji reaktora i jego elementów jak również zdolność właściwego planowania eksperymentów w celu rozwiązania problemów technologicznych.

Rozdział IV dotyczy wpływu ciśnienia hydrostatycznego na wybrane właściwości warstw i struktur kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Jest to rozdział najkrótszy, w którym jednocześnie proporcja wprowadzeń, liczących 10 stron, do wyników własnych, liczących 8 stron, jest zdecydowanie zaburzona. Ze względu na ich małą objętość jak i luźny związek z głównym celem pracy nie jest jasne dlaczego umieszczono te wyniki w głównej części pracy, zamiast w dodatku, albo jako ostatni rozdział. Autor porównuje wyniki wpływu ciśnienia hydrostatycznego na widma fotoluminescencji struktury zawierającej 5 różnej szerokości studni kwantowych $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ z pracy opublikowanej przez grupę, której jest członkiem, z analogicznymi wynikami własnymi otrzymanymi dla pojedynczej studni kwantowej $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. W obu pracach występują studnie o szerokości 8 nm, jednakże w rozprawie doktorskiej zarejestrowano dla pojedynczej studni repliki fononowe emisji ze studni. Doktorant porównuje współczynniki ciśnieniowe położenia energetycznych linii zero-fononowej dla studni 8 nm ze struktury wielowarstwowej oraz pojedynczej studni 8 nm i podsumowuje że dla pojedynczej studni efekt zmiany pola elektrycznego wywołany ciśnieniem musi być większy. Jest to jednak opis danych, a nie wyjaśnienie zjawiska. Interpretacje fizyczną utrudnia różny skład zastosowanych barier, jak i różna chropowatość powierzchni (na poziomie 1 nm dla próbek Autora rozprawy oraz 0.3 nm – dla tych z publikacji), co może mieć wpływ na niejednorodność szerokości studni. Można było jednak zaplanować eksperyment tak, aby pozbyć się tych zmiennych. W ostatniej części rozdziału prowadzona jest dyskusja dotycząca sprzężenia ekscyton – fonon LO w ujęciu modelu literaturowego.

Analizując wyniki Doktorant odnosi się do pracy swojej grupy (H. Teisseyre, A. Kamińska, S. Birner, T.D. Young, A. Suchocki, A. Kozanecki, *Journal of Applied Physics* 119, 215702 (2016)), dotyczącej tego samego tematu i analogicznych struktur, jak te, którym poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska. Mimo że przedstawione w publikacji struktury i badania są zbieżne tematycznie i czasowo z pracą doktorską, Doktorant nie figuruje na liście autorów. Stawia to pytanie o rzeczywisty wkład Doktoranta w rozwój technologii otrzymywania opisanych struktur $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ w zespole badawczym, do którego należał.

Wkład ten – po lekturze rozdziału III – wydał mi się znaczny i na podstawie opisanego systematycznego badania dostępnych parametrów procesu wzrostu można sądzić, że to

właśnie mgr Jarosz był głównym badaczem optymalizującym warunki wzrostu tego typu warstw i struktur, a otrzymane wyniki stanowią fundamentalną część rozprawy doktorskiej. Jednakże ww. publikacja sprawia, że osąd ten staje się nieoczywisty. Co więcej, część wyników ze wspomnianej pracy, dotycząca zależności energii linii luminescencji wielostudni od ciśnienia hydrostatycznego, została równocześnie opublikowana w innej pracy, w której Doktorant jest pierwszym autorem (D. Jarosz i in. AIP Advances 6, 035106 (2016)), co tę konfuzję zwiększa. Uważam, że mgr Jarosz powinien w zaistniałej sytuacji wyjaśnić dokładnie własny wkład w opracowanie opisanej w rozprawie doktorskiej technologii struktur ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO, ze szczególnym uwzględnieniem początkowego jej stanu.

Rozdział V opisuje badania struktur laserowych ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO pompowanych optycznie na podłożach Al₂O₃ i ZnO. Warto podkreślić, że parametry wykonanych struktur Autor wybrał na podstawie obliczeń teoretycznych pozwalających osiągnąć jak najmniejsze wnikanie modu optycznego z obszaru rezonatora do podłoża jak również optymalne współczynniki wypełnienia i wzmocnienia modowego. Mgr Jarosz zademonstrował działające struktury laserowe na obu podłożach, wyznaczył moce progowe impulsów oraz przeprowadził ciekawą i fizyczną dyskusję zależności separacji modów laserowych od powierzchniowej gęstości mocy impulsu pobudzającego. Z punktu widzenia technologii, brakuje jednak opisu sposobu, w jaki wykonano suche trawienie rezonatorów (rodzaj plazmy, moc, temperatura). Szkoda również, że nie porównano energii emisji, progów pobudzania i rozseparowania modów w strukturach wykonanych na Al₂O₃ oraz ZnO oraz że nie wytworzono struktur o identycznej szerokości rezonatora w celu bezpośredniego porównania emisji z dwóch podłoży.


Ostatnie dwie części rozprawy zawierają podsumowanie oraz dodatek opisujący problemy techniczne, które Doktorant napotkał i rozwiązał podczas pracy.

Postawione na początku rozprawy cele zostały zrealizowane. W mojej ocenie największymi osiągnięciami mgr. Jarosza są: opracowanie technologii wzrostu epitaksjalnego wysokiej jakości warstw i struktur na bazie ZnO i Zn_{1-x}Mg_xO oraz zademonstrowanie pompowanego optycznie lasera na podłożu ZnO. Odnoszę wrażenie, że mgr Jarosz doktorant opanował biegle kontrolę reaktora MBE oraz że rozumie procesy wzrostu zachodzące dla badanych materiałów.

Język rozprawy doktorskiej niestety nie jest pozbawiony wad, w szczególności licznie występują błędy interpunkcyjne, ortograficzne, gramatyczne i powtórzenia a także kolokwializmy, typu „pole [...] polaryzacji leży w kierunku” (s. 23), „wzrastany kryształ (np. s. 56)”, „dyfundować w kierunku kinku” (s. 55), warunki „tlenowe” albo „cynkowe” (s. 79), czy „skład Mg” (s. 89). Dla mnie, jako fizyka, szczególnie dotkliwie były stwierdzenia takie, jak np. „energia wiązania i antywiązania jest źródłem pasm energetycznych” (s. 111) oraz wielokrotnie powtarzające się „stopnie Kelwina”, podczas gdy jednostką temperatury jest Kelwin. Wydaje się, że większość tego typu błędów można było poprawić podczas szczegółowej redakcji pracy.

Mgr. Jarosz jest współautorem 9 publikacji naukowych w czasopismach z tzw. „listy filadelfijskiej”, z czego w dwóch publikacjach bezpośrednio dotyczących wyników opisanych w rozprawie jest pierwszym autorem, co jest wynikiem dobrym. Jest również współautorem dwóch zgłoszeń patentowych dotyczących technologii wytwarzania struktur związków $Zn_{1-x}Mg_xO$, co stanowi bardzo dobry wynik pracy doktorskiej.

Mimo wspomnianych uchybień, stwierdzam że ze względu na zawartość merytoryczną rozprawa doktorska mgr. Dawida Jarosza spełnia ustawowe warunki stawiane pracom na stopień doktora i składam wniosek o dopuszczenie mgr. Dawida Jarosza do publicznej obrony pracy doktorskiej.


dr hab. Michał A. Borysiewicz