

Prof. dr hab. Andrzej Suchocki  
Instytut Fizyki PAN  
Warszawa  
oraz  
Instytut Fizyki  
Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego  
Bydgoszcz

Warszawa, dn. 9 sierpnia 2013 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej p.t. „Właściwości strukturalne, optyczne i dynamiczne sieci monokryształów ZnO i nanodrutów typu rdzeń-powłoka na bazie ZnTe” mgr Katarzyny Gas**

Nanotechnologia jest niezwykle burzliwie rozwijającą się dziedziną wiedzy. Dziedzina ta wymaga stworzenia struktur o wymiarach nanometrowych, w których ujawniają się nowe efekty, związane z niewielkimi wymiarami tworzonych struktur. Jakkolwiek istnieją oficjalne definicje takich materiałów, to poszukuje się w nich raczej efektów fizycznych, które odróżniają je od „klasycznych” materiałów objętościowych.

Większość rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Gas, której promotorem jest dr hab. Wojciech Szuszkiewicz, prof. nadzw., jest poświęcona badaniom nanodrutów na bazie ZnTe, oraz poddaniu ich odpowiednim operacjom technologicznym, mającemu na celu uzyskanie albo na ich powierzchni lub też w ich objętości struktur z tlenku cynku (ZnO). Część badań Doktorantki była poświęcona nanodrutom półprzewodnikowym na bazie (Ga,Mn)As. W celu uzyskania informacji o roli dynamiki sieci w ZnO mgr Katarzyna Gas prowadziła badania rozpraszania ramanowskiego, absorpcji w bliskiej i średniej podczerwieni oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów. W tym celu prowadzono badania objętościowych dużych kryształów ZnO, otrzymanych w dość przypadkowym procesie z Huty Oława, gdzie wytwarzano tzw. biel cynkową, a prawdopodobnie w wyniku uszkodzenia aparatury, także bardzo duże, wręcz unikalne, kryształy ZnO.

Praca doktorska P. Gas składa się z sześciu zasadniczych rozdziałów, w których doktorantka definiuje cel pracy, przedstawia najważniejsze z punktu widzenia tej pracy właściwości ZnO, a następnie opisuje badania dynamiki sieci krystalicznego ZnO za pomocą rozpraszania Ramana, absorpcji w podczerwieni i nieelastycznego rozpraszania neutronów, po czym opisuje otrzymywanie nanodrutów zawierających ZnO poprzez odpowiednie procesy technologiczne w postaci utleniania nanodrutów ZnTe oraz inne metody tworzenia struktur

typu rdzeń-powłoka. W kolejnej części pracy opisane są badania nanodrutów bazujących na arsenku galu domieszkowanym manganem.

Praca doktorska zawiera również techniczne rozdziały, w których Autorka opisuje wykorzystywane w pracy techniki eksperymentalne, wykaz procesów technologicznych utleniania nanodrutów bazujący na ZnTe oraz dorobek naukowy Autorki.

Jako główny cel pracy mgr Gas określa otrzymanie i zbadanie właściwości fizycznych powłok ZnO otrzymywanych na drodze częściowego termicznego utleniania nanodrutów ZnTe, wytworzonych metodą MBE. Po ich wytworzeniu przeprowadzono intensywne badania ich właściwości za pomocą technik elektronomikroskopowych (skaningowej – SEM i transmisyjnej TEM), spektroskopii rentgenowskiej EDS, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), foto- i katodoluminescencji, oraz rozpraszania ramanowskiego. Wykonano także szereg procesów technologicznych, jak wygrzewanie, osadzanie warstw atomowych (ALD). Przeprowadzono także badania nanodrutów z materiałów półprzewodnikowych III-V, tj. (Ga,Mn)As przy pomocy podobnych technik charakteryzacyjnych.

Każdy merytoryczny rozdział pracy kończy się podsumowaniem wyników, podkreślającym ich najważniejsze aspekty.

Opis uzyskanych wyników pracy Autorka rozpoczyna od wyników badań masywnych kryształów ZnO z Huty Oława. Przy pomocy badań XRD stwierdzono ich wysoką jakość strukturalną, ale także pewną zawartość przypadkowych, nieintencjonalnych domieszek. Przy pomocy obserwacji krawędzi plazmowej w podczerwieni oraz efektu Halla określono koncentrację elektronów w badanych kryształach na około  $2.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Przeprowadzone badania luminescencji tych kryształów jak i kinetyk zaniku luminescencji po procesach wygrzewań w tlenie, cynku i w próżni nie dały jednoznacznej odpowiedzi, jakiego typu defekt jest odpowiedzialny za obserwowane zabarwienie badanych kryształów, jak i za wielkość obserwowanego przewodnictwa elektrycznego.

Następny fragment pracy doktorskiej jest poświęcony badaniom dynamiki sieci kryształów pochodzących z Huty Oława, które były badane przy pomocy rozpraszania ramanowskiego, absorpcji w podczerwieni oraz przy pomocy nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS). Jak rozumiem, autorka przeprowadziła te badania w większości samodzielnie pod kierunkiem Promotora (może poza badaniami absorpcji w podczerwieni). W Tabeli 3.5.2.1 zostały zebrane dane dotyczące obserwowanych wzbudzeń wielofotonowych oraz dokonana ich interpretacja, także z uwzględnieniem wcześniejszych

prac na ten temat. Autorka przeprowadza dość szczegółową dyskusję możliwych interpretacji pochodzenia obserwowanych pików w widmie absorpcji kryształu ZnO w podczerwieni. Za bardzo ciekawe uważam wyniki nieelastycznego rozpraszania neutronów, na podstawie których wyznaczono m.in. krzywe dyspersji fononowej, w tym też fononów akustycznych, które zgadzają się z wcześniejszymi obliczeniami teoretycznymi i uaktualniają wyznaczone uprzednio energie modów fononowych. Autorka obserwuje ciekawe zależności temperaturowe energii fononów. Pełna interpretacja wyników pomiarów INS nie jest jeszcze zakończona, autorka przewiduje ich kontynuację w przyszłości w Laboratorium w Saclay.

Mgr Katarzyna Gas przeprowadziła cały szereg pomiarów wyhodowanych metodą MBE nanodrutów: ZnTe, ZnMnTe pokryte ZnO metodą ALD, ZnTe/Zn-Co-O (materiał mieszany: krystality: ZnO, CoO i faza amorficzna CoO), utlenianych nanodrutów ZnTe, nanodrutów ZnTe/ZnO. Nie udało się skutecznie i efektywnie utlenić nanodrutów ZnTe do ZnO, choć obserwowano szereg ciekawych technologicznie efektów jak np. powstawanie podczas utleniania wtórnych nanodrutów ZnO, powstawanie wytrąceń tellurowych, oraz ciekawe zjawisko powstawania nanorurek zawierających ZnO na skutek odpowiedniego wygrzewania nanodrutów ZnTe/Zn. Razem stanowi to obszerny materiał technologiczny, dokumentujący wysiłki mające na celu uzyskanie konwersji nanodrutów ZnTe do ZnO, jakkolwiek nie zakończony pełnym sukcesem. Prace te wymagały na pewno jednak dużo wysiłku i inicjatywy, i były prowadzone w celowy sposób.

Ostatni fragment pracy Pani Gas, opisujący wyniki badań, dotyczy rezultatów pomiarów nanodrutów (Ga,Mn)As wzrastanych metodą niskotemperaturowego MBE, z potencjalnymi zastosowaniami spintronicznymi. Niestety, jak pokazała analiza chemiczna wykonana metodą EDS, mangan nie wchodził do tych nanodrutów (przynajmniej w wystarczającej ilości dla uzyskania uporządkowania ferromagnetycznego), pozostając rozpuszczony w kulkach Ga na wierzchołkach nanodrutów. Autorka przeprowadziła szereg pomiarów optycznych tych nanodrutów, w szczególności pomiarów luminescencji w różnych temperaturach, wyznaczając m. in. energie aktywacji luminescencji różnych pików luminescencji, a także badania ramanowskie, identyfikując m. in. piki ramanowskie pochodzące od fononów powierzchniowych. W końcowym wniosku Autorka stwierdza, że nie jest możliwe uzyskanie materiału z uporządkowaniem ferromagnetycznym przy pomocy tej techniki wzrostu.

W rozdziale drugim pracy doktorskiej Pani Katarzyna Gas dokonuje przeglądu literatury nt. właściwości ZnO, w jednym z dodatków opisuje część stosowanych technik

badawczych. Oba te fragmenty pracy (oraz szeroka lista odnośników) świadczą o bardzo dobrym poznaniu przez Autorkę zarówno podstaw fizycznych przeprowadzanych i opisywanych wyników eksperymentów, jak i dostępnej literatury.

Doktorantka w swoich badaniach, oprócz własnych pomiarów (efekt Ramana, luminescencja, pomiary neutronowe) korzystała zarówno z materiałów przygotowanych przez inne osoby, jak i też wyników niektórych badań, które były wykonywane przez innych (patrz: Podziękowania, które są bardzo merytorycznie sporządzone). Tego typu podejście pozwala uzyskać znacznie lepszy obraz badanych materiałów i zjawisk w nich obserwowanych. Poszerza także horyzonty badawcze i pozwala mieć nadzieję, że doktorantka będzie także stosowała tego typu podejście w przyszłej swojej pracy.

Część wyników zawartych w pracy doktorskiej p. Katarzyny Gas została opublikowana w trzech publikacjach o zasięgu międzynarodowym oraz w dwóch publikacjach pokonferencyjnych, była także prezentowana w postaci kilkunastu prezentacji na różnych konferencjach. Za swoje wyniki naukowe mgr Katarzyna Gas otrzymała kilka wyróżnień, wymienionych w osiągnięciach Doktorantki.

Pracę doktorską P. Katarzyny Gas oceniam wysoko. Jej przygotowanie wymagało dużej ilości pracy i czasu spędzonego przy pomiarach, a także przy ich twórczej interpretacji. Praca jest bardzo starannie przygotowana edytorsko i przemyślana w konstrukcji. Natknąłem się w niej na tylko jeden błąd edytorski, którego nie warto tutaj korygować (zauważam go tylko z recenzenckiego obowiązku).

W moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Katarzyny Gas całkowicie spełnia wymagania Ustawy o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych niezbędne dla uzyskania stopnia naukowego doktora fizyki i niniejszym wnoszę do Rady Naukowej IF PAN o dopuszczenie Doktorantki do jej obrony.

