

**Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „Hydrotermalna technologia otrzymywania nanosłupków ZnO”**

autor rozprawy: mgr Bartłomiej S. Witkowski

Obserwowany w ostatnich latach dynamiczny rozwój elektroniki związany jest z zapotrzebowaniem na urządzenia i systemy zapewniające nam zwiększenie szybkości i objętości transmisji danych oraz gromadzenia danych, a także coraz większą gęstość zapisu i coraz krótszy czasu dostępu do tej informacji. Te oczekiwania determinują wymagania względem producentów sprzętu elektronicznego i równolegle wyzwania dla laboratoriów badawczych. Postęp związany jest z rozwojem możliwości aplikacyjnych istniejących elementów oraz systemów bazujących na istniejącej bazie materiałów. Szereg oczekiwań wymaga opracowania nowych konstrukcji bazy przyrządowej i systemów opartych na nowych przyrządach funkcjonalnych, związanych z opracowaniem nowych materiałów i struktur przyrządowych. Przedmiotem przedstawionej do recenzji pracy jest technologia otrzymywania nanosłupków ZnO metodą hydrotermalną. Tlenek cynku jest przedmiotem zainteresowania wielu czołowych laboratoriów w świecie. To zainteresowanie wynika z jego właściwości elektrycznych oraz optycznych. Jest materiałem z szeroką przerwą wzbronioną, co wpływa na jego właściwości optyczne (wysoka przezroczystość w zakresie promieniowania widzialnego). Rozwój technologii ZnO powinien mieć również istotne znaczenie dla rozwoju elektroniki transparentnej.

Badania mające na celu określenie korelacji między parametrami procesów technologicznych, określenie roli stosowanych podłoży i sposobu ich przygotowania do procesu osadzania prowadzone są przez szereg wiodących laboratoriów w świecie. Tematyka przedstawionej rozprawy bezpośrednio dotyczy powyższych zagadnień związanych z udowodnieniem przez Autora tezy, że zaproponowana technika wytwarzania, opracowana metodologia eksperymentu wytwarzania nanosłupków ZnO spełnia wymagania technologii mikroelektronicznej. Dlatego uważam, że z naukowego punktu widzenia rozprawa jest bardzo aktualna i jednocześnie ma bardzo duże znaczenie praktyczne. Tematyka pracy mieści się w głównym nurcie badań z obszaru inżynierii nowych materiałów i nowych konstrukcji przyrządowych dla potrzeb mikro- i optoelektroniki.

Swoje rozważania, rezultaty badań eksperymentalnych i wyniki ich analizy Autor przedstawił na 94 stronach wliczając w to wykaz literatury (wykaz zawiera 118 źródeł literaturowych),

spis załączonych własnych publikacji naukowych (6 prac naukowych, w których autor trzykrotnie jest pierwszym autorem) i wykaz zgłoszeń patentowych (9 pozycji, przy czym autor w 7 zgłoszeniach jest pierwszym autorem). Oddzielnie w rozdziale 7 zamieszczony został wykaz stosowanej w badaniach aparatury. Pierwsze dwa rozdziały należy traktować jako wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej, w której autor skoncentrował się na omówieniu właściwości ZnO pod kątem zastosowania w konstrukcjach czujników na obecność czynników zewnętrznych oraz na opisie techniki hydrotermalnej w kontekście wytwarzania zarówno nanostruktur jak i nanosłupków ZnO. Rozdział trzeci w całości poświęcony jest metodzie hydrotermalnego wzrostu nanosłupków ZnO. W rozdziale tym autor dyskutuje podstawowe problemy dotyczące mechanizmów wzrostu nanosłupków ZnO, możliwości kontroli ich rozmiarów, dyskutuje zagadnienia dotyczące wpływu orientacji i sposobu przygotowania podłoża na proces krystalizacji nanosłupków. Dyskutowany jest również problem zarodkowania, mechanizmów ich powstawania oraz ich rola w procesie wzrostu nanostruktur. Zaprezentowano również możliwość wzrostu nanostruktur zorientowanych w kierunku ich krystalizacji. Uważam, że ten rozdział zawiera najważniejsze, autorskie wyniki badań dotyczące opracowanej przez autora technologii wytwarzania nanosłupków ZnO. Rozdział czwarty poświęcony jest omówieniu aplikacji przyrządowej ZnS oraz wyznaczeniu jego podstawowych parametrów.

Uwagi do dyskusji

Moja dyskusja merytoryczna przedstawionych w pracy zagadnień dotyczy trzech obszarów:

- ocena metody hydrotermalnej w procesie wzrostu nanosłupków
- czynniki i reakcje chemiczne odpowiedzialne za kontrolowany wzrost nanostruktur
- konstrukcja i technologia detektora UV

Na wstępie należy stwierdzić, że Autor postawił za cel swoich badań udowodnienie, że zaproponowana metoda hydrotermalna spełnia sprecyzowane wymagania technologiczne dotyczące wytwarzania tanio i powtarzalnie nanosłupków ZnO, z jednoznaczną kontrolą rozmiarów i orientacji tych nanostruktur, zapewniającą kontrolowane domieszkowanie i ostatecznie spełniającą wymagania masowej produkcji. Powyższe stwierdzenie można z pewnością traktować jako tezę przedstawionej rozprawy. Szkoda, że autor w podsumowaniu podrozdziału 1.2 jednoznacznie nie nazwał tego stwierdzenia tezą, co z góry ustawiłoby strukturę pracy i określiło zaproponowaną metodologię prac badawczych.

Równoległe Autor przedstawia analizę właściwości ZnO jako materiału spełniającego wymagania konstrukcji i mechanizmów detekcji w detektorach rezystancyjnych. Szczegółowo analizowany jest mechanizm zmiany przewodnictwa ZnO pod wpływem oddziaływania adsorbowanego tlenu na powierzchni ZnO lub cząsteczki wody i ich wpływu na warstwę zu-

bożoną i w konsekwencji na zwiększenie lub zmniejszenie przewodnictwa w zależności od rodzaju adsorbowanych molekuł. W moim przekonaniu istotnym wydaje się uwzględnienie wielkości aktywnej powierzchni nanostruktur. Czy istnieje krytyczna powierzchnia nanostruktur, przy której wpływ jej wielkości nie będzie miał znaczenia dla czułości detektora gazów?

Najważniejszą część rozprawy dotyczącą badania korelacji między parametrami technologicznymi, a zarodkowaniem, mechanizmem wzrostu nanostruktur, ich właściwościami optycznymi i elektrycznymi oraz strukturą i geometrią wytwarzanych nanostruktur została zawarta w rozdziale trzecim. Ta część pracy stanowi dobrze opisaną i dobrze udokumentowaną część rozprawy. Właściwości fizyczne wytworzonych nanosłupków Autor dyskutuje w rozdziale 4. Badania rentgenowskie oraz za pomocą AFM wykazują, że mimo wytwarzania struktur o silnym niedopasowaniu strukturalnym (heterostruktura) od samego początku wzrost charakteryzuje się wysokim stopniem uporządkowania, jednorodnością, a powierzchnie nanosłupków mają niski stopień chropowatości. W widmach luminescencyjnych brak przejść dwu-elektronowych, co potwierdza brak naprężeń w otrzymanyach nanostrukturach. Na podstawie pomiarów CL autor poprawnie stwierdza, że w tych strukturach brak lokalizacji nośników. Rozdział 5 dotyczy zastosowania wytwarzanych nanosłupków w konstrukcji fotodetektorów.

Główne osiągnięcia Autora dotyczą:

- połączenia technologii hydrotermalnej i zarodkującego podłoża w celu wymuszenia wzrostu nanoproszków bezpośrednio na podłożu
- opracowanie procedury gwarantującej kontrolowany wzrost nanosłupków metodą hydrotermalną. Autor szczegółowo dyskutuje mechanizmy wzrostu nanosłupków i stwierdza, że dla zapewnienia ich wzrostu niezbędne jest utrzymywanie pH roztworu w zakresie 7 – 10. Poniżej $\text{pH}=6,5$ proces wzrostu zostaje zatrzymany. Nasuwa się pytanie, czy jeżeli byłoby możliwe utrzymywanie pH na stałym poziomie w procesie wzrostu, to można byłoby oczekiwać wzrostu nanosłupków wyższych (dłuższych) o stałej średnicy, bez zatrzymania wzrostu? Taka kontrola przez sterowanie pH roztworu niewątpliwie podniosłaby zalety techniczne tej metody.
- wykazania, że rodzaj podłoża z naniesioną warstwą złota nie ma istotnego znaczenia ani wpływu na proces krystalizacji. Tego typu stwierdzenie ma ogromne znaczenie dla praktycznego zastosowania nanosłupków ZnO i jednoznacznie na potaniecie technologii. Szkoda tylko, że mówiąc o podłożu autor nie precyzuje jakiego typu przewodnictwa były podłoża z GaAs i krzemu. Niewątpliwie dalsze badania powinny dotyczyć wyjaśnienia mechanizmu zarodkowania. Sam autor potwierdza, że na tym etapie nie

było to głównym celem prowadzonych badań. W mojej opinii wyjaśnienie mechanizmów będzie miało istotne znaczenie dla powtarzalnej, przemysłowej technologii struktur ze zdefiniowanymi i kontrolowanymi właściwościami

- udowodnienie, że w otrzymywane nanosłupki nie wykazują właściwości struktur naprzężonych oraz w odróżnieniu od warstw monokrystalicznych nanosłupki charakteryzują się wysoką czystością i jednorodnością
- wykazanie efektu detekcji promieniowania UV w zaprojektowanej strukturze detektora składającego się z nanosłupków ZnO otrzymanych na podłożu kwarcowym. Wyjaśnienie wymaga mechanizm przewodnictwa w takiej strukturze. W mojej opinii struktura detektora zbudowana jest z nanosłupków, między którymi występuje albo atmosfera gazowa albo próżnia. Zgadzam się z interpretacją, że na powierzchni nanosłupków występuje szereg zjawisk wpływających na zwiększenie koncentracji nośników na tej powierzchni. Poprawna jest interpretacja zjawiska samooczyszczania się powierzchni i w konsekwencji stabilizacja koncentracji nośników na powierzchni (eksperyment z zastosowaniem lasera dużej mocy w pełni to potwierdza).
- Wykazanie, że istotnym czynnikiem wpływającym na zjawiska powierzchniowe w nanosłupkach ZnO jest para wodna lub grupy OH

Uwagi redakcyjne

- Wyraźnie brakuje, na wstępie pracy, wykazu stosowanych skrótów i akronimów. Obecnie w literaturze źródłowej stosuje się tak ogromną ilość skrótów i akronimów utrudniających szybką lekturę i dlatego dla ułatwienia wykaz taki wydaje się niezbędnym
- W pracy występują drobne błędy edytorskie. Związane one są najczęściej z niedoskonałością korekty pracy za pomocą oprogramowania komputerowego, które w wielu wypadkach jest zawodne

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych nie budzi zastrzeżeń. Autor wybierając tylko niektóre parametry procesu technologicznego oraz parametry stosowanych podłoży, ich rodzaj i sposób przygotowania powierzchni jasno sformułował postawione zadania i prawidłowo stosując zaproponowane metody badawcze, konsekwentnie określał interesujące technologów zależności. Przedstawione wyniki badań i wnioski będące rezultatem badań rozszerzają wiedzę na temat zależności właściwości nanosłupków od warunków krystalizacji. Przedstawione wyżej uwagi dyskusyjne nie wpływają na moją ogólnie pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

Tym samym mogę stwierdzić, że Autor osiągnął proponowany cel rozprawy oraz rozwiązał przedstawione w rozprawie zadania szczegółowe. Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za bardzo dobrą.

Recenzent stwierdza, że rozprawa mgr Bartłomieja S. Witkowskiego stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autora oraz spełnia z wyraźnym nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Ma ona charakter pracy doświadczalno-teoretycznej.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr Bartłomieja S. Witkowskiego i pozytywną ocenę Jego rozprawy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr Bartłomiej S. Witkowski **spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk fizycznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej rozprawy.**

Mając na uwadze poziom przedstawionej rozprawy doktorskiej i jej wysoką ocenę, wysoki poziom prezentacji osiągnięć naukowych autora oraz wykazanie, że przeprowadzone badania mają wyraźny aspekt praktyczny, udokumentowany min. znaczną ilością zgłoszeń patentowych, wnioskuję o wyróżnienie przez Radę Naukową Instytutu Fizyki PAN recenzowaną pracę.

