

Warszawa, 18 IV 2021

dr hab. Krzysztof Korona, prof. UW
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Pieniążek zatytułowanej
„Lokalne właściwości optyczne mikrośłupków z ZnO otrzymanych metodą
hydrotermalną”**

Praca doktorska pani mgr Agnieszki Pieniążek dotyczy właściwości strukturalnych oraz optycznych (w tym w skali nanometrowej) mikrośłupków ZnO wyhodowanych metodą hydrotermalną oraz struktur zawierających studnie kwantowe wyhodowanych na tych słupkach metodą MBE. Tematyka nanostruktur rozwija się w ostatnich latach bardzo prężnie, gdyż zainteresowanie fizyków budzą zarówno niskowymiarowe właściwości tych obiektów jak i możliwe ich zastosowania, w szczególności w optyce. Obecnie wiele grup na świecie bada mikrośłupki, nanodruły i studnie kwantowe z różnych materiałów półprzewodnikowych. Różni autorzy przedstawili niezwykle właściwości fotoniczne i elektroniczne takich materiałów. Otrzymano już diody świecące, lasery, detektory i fotoogniwa na bazie mikrośłupków. Tak więc przedstawiona praca, w której opisane są różne aspekty emisji światła z tego typu obiektów znakomicie wpisuje się w nurt badań nad właściwościami fizycznymi i optycznymi nowoczesnych materiałów jakimi są mikrośłupki.

Praca doktorska przygotowana została w Oddziale Fizyki i Technologii Nanostruktur Półprzewodników Szerokoprzerwowych Instytutu Fizyki PAN pod opieką prof. dr. hab. Bogdana Kowalskiego i dr. hab. Bartłomieja Witkowskiego. Rozprawa liczy 156 stron i składa się z jedenastu rozdziałów, wniosków końcowych oraz bibliografii. Pierwsze cztery rozdziały zawierają motywację pracy oraz ważne informacje o badanych materiałach i stanie wiedzy na temat ZnO. Piąty rozdział dotyczy bardzo ciekawego zagadnienia modów rezonansowych w sześciokątnych słupkach. Rozdziały szósty i siódmy poświęcone są technikom wzrostu i pomiarów. W rozdziałach ósmym i dziewiątym przedstawione są wyniki badań jakie autorka wykonała na słupkach ZnO dążąc do otrzymania materiału o wysokiej jakości optycznej. Należy stwierdzić, że autorka osiągnęła ten cel i w rozdziale dziesiątym przedstawiony został rzadko obserwowany efekt rezonansów w galerii szeptów powstających dzięki niemal idealnej heksagonalnej geometrii słupków. Rozdział jedenasty poświęcony jest

studniom kwantowym ZnO/MgZnO wbudowanym w nanosłupki. Przy czym wyniki przedstawione w rozdziałach dziesiątym i jedenastym zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach. Przedstawione zostały rezultaty otrzymane dzięki kilku metodom eksperymentalnym. W zasadzie we wszystkich rozdziałach korzystano z mikroskopii elektronowej w tym z katodoluminescencji. W szczególności zmapowano luminescencję pojedynczych mikroslupków, co daje ogromną ilość informacji na temat ich struktury i rozkładu domieszek. Podsumowanie pracy zamieszczone zostało w ostatnim rozdziale (bez numeru). Liczne wyniki eksperymentalne przedstawione przez autorkę spięte są dość ogólną tezą, że optymalizując metody wzrostu można otrzymać słupki posiadające bardzo dobre własności optyczne i fizyczne, w tym takie, które dają nadzieję na zastosowania.

Załączona bibliografia jest bardzo bogata i liczy 272 pozycje. Autorka wykorzystala te zasoby wiedzy między innymi do analizy luminescencji, przy czym nie ograniczyła się do prac dotyczących ZnO, ale wykorzystala też informacje opublikowane na temat innych półprzewodników, na przykład , azotku galu.

Przedstawiony również został **dorobek naukowy autorki** liczący 15 prac, z czego pani Agnieszka Pieniążek jest pierwszą autorką 2 prac. Dorobek jest znaczący tym bardziej, że wiele prac zostało opublikowanych w prestiżowych czasopismach jak Nanoscale czy Journal of Applied Physics. Jedną z ważniejszych publikacji, będącą fragmentem pracy doktorskiej jest artykuł z Nanoscale (IF = 6.9) "Growth and optical properties of ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO quantum wells on ZnO microrods", cytowany 4 razy. Wyniki z tej pracy stały się podstawą jedenastego rozdziału rozprawy doktorskiej, gdzie przedstawiono właściwości mikroskopowe i optyczne studni kwantowych ZnO/MgZnO wbudowanych w mikroslupki ZnO. Ogólnie prace pani Pieniążek były cytowane 58 razy. Jak widać osiągnięcia pani Pieniążek są doceniana przez środowisko naukowe. Ja również uważam, że wyniki jej pracy naukowej zasługują na uznanie, w szczególności hodowla mikroslupków i dogłębna analiza luminescencji.

Rozprawa doktorska jest starannie napisana, poprawna pod względem językowym, tak że bardzo przyjemnie się ją czytało. W pracy można znaleźć bardzo ładne, przykuwające wzrok obrazy z mikroskopii elektronowej i katodoluminescencji. Pozostałe prezentacje graficzne, w tym wykresy również są bardzo ładnie wykonane. **Z obowiązku recenzenta muszę jednak wyliczyć pewne słabsze strony rozprawy.**

- 1) Praca zawiera mnóstwo cennych informacji na temat słupków ZnO jednak brak jej jednej myśli przewodniej – tezy, która mogłaby być wskazana jako intelektualne osiągnięcie tej pracy.

- 2) W pracy jest jedynie krótka informacja o występowaniu efektu piezoelektrycznego i polaryzacji spontanicznej w ZnO. Tymczasem te efekty mogą mieć w skali mikro ogromne znaczenie. Pole elektryczne może zmieniać energie pasm, a także powodować dysocjację ekscytonów i zanik luminescencji.
- 3) Na stronach 77 i 78 używany jest skrót RPE. Nigdzie nie znalazłem wyjaśnienia tego skrótu.
- 4) Na stronie 86, w drugim wniosku podano, że najsilniejsza linia ma charakter ekscytonowy, jedynie na podstawie jej liniowej zależności od mocy. To bardzo niepewna identyfikacja, gdyż wiele różnych centrów ma liniową zależność od mocy. Na przykład na rys. 8.1.7, DLE też jest liniowa z mocą. Z kolei emisja ekscytonów swobodnych nieraz jest nadliniowa. Niemniej jednak sama wartość energii emisji silnie sugeruje, że są to ekscytony.
- 5) Na stronie 86, wnioski 3. i 5. są wzajemnie sprzeczne. Według wniosku 3. większa koncentracja defektów występuje w dużych mikrośłupkach ($\text{pH}=6.75$), natomiast wniosek 5. podaje, że koncentracja defektów rośnie przy zmniejszaniu rozmiarów.
- 6) Na stronie 92 znajduje się stwierdzenie, że stała energia oznacza ten sam mechanizm rekombinacji, tymczasem energia emisji zależy głównie od natury centrum, a nie od mechanizmu rekombinacji. W zależności od właściwości materiału, ekscytony mogą mieć rekombinację czysto radiacyjną albo mocno przyspieszoną nieradiacyjnie - bez zmiany energii.
- 7) W punkcie 8. na str. 101 jako wyznacznika jakości użyto stosunku natężeń NBE do DLE. To dość niepewna metoda, gdyż intensywność NBE może spadać, na przykład, na skutek ucieczki wodoru. Dużo lepszym wyznacznikiem jakości jest szerokość linii emisyjnych, która w tym wypadku (po wygrzaniu) spada.
- 8) Linia 3.35 eV podpisana jest jako pochodząca od mikrośłupka. Tymczasem obraz z katodoluminescencji wygląda jakby większość tej emisji pochodziła z warstwy buforowej wyhodowanej metodą MBE. Warstwy MBE potrafią świecić bardzo jasno. Wydaje się, że podpis na rysunku 11.1.10a powinien brzmieć "3,35 eV – ZnO".
- 9) Na rysunkach 11.1.6 (str. 129) i 11.2.2 (str. 136) przedstawione są obliczone teoretycznie zależności energii od szerokości studni kwantowych L. Spodziewamy się, że taka zależność jest gładka, typu $1/L$. Tymczasem krzywe przedstawione na wymienionych rysunkach wydają się być pofałdowane. Dla krzywych doświadczalnych mógłby być to efekt szumu. W krzywych teoretycznych jest to zapewne błąd w obróbce danych. Na przykład: zbyt mało cyfr znaczących.

Mam też komentarze merytoryczne:

- A) Autorka zaobserwowała przesunięcie energii pasm emisyjnych w zależności od parametrów wzrostu słupków i zinterpretowała to jako zależność od koncentracji elektronów, strona 70, wzór (8.1.1). Być może jest to prawda, gdyż duża koncentracja powoduje obniżenie energii emisji. Jednak podobny efekt może być spowodowany naprężeniami oraz fluktuacjami potencjału związanymi z niejednorodnością struktury. O naprężeniach może świadczyć wyraźnie inna jasność przy powierzchni (np. rysunki 8.1.2c 9.1.1c lub 9.1.2c), oraz wygięte krawędzie słupków - na rysunku 8.2.2 niektóre słupki wyglądają na wklęsłe (jak klepsydra), a inne beczkowato wypukłe. Natomiast niejednorodności widoczne są między innymi na rysunkach 7.1.1.5, 9.1.2, 9.1.8, 9.2.6. Silne niejednorodności prowadzą do obniżenia energii zarówno w temperaturze pokojowej, jak w helu (co zaobserwowano w pracy). Natomiast wysoka koncentracja nośników spodziewana jest tylko w temperaturze pokojowej.
- B) Byłoby bardzo ważne, aby wykonać pomiary elektryczne: określić wartość przewodnictwa właściwego oraz znak i koncentrację ładunków, na przykład, wykonując złącza Schottkyego. Rozumiem, że zrobienie kontaktów do mikroslupków nie jest łatwe, jednak w wielu laboratoriach udaje się wykonać kontakty nawet do nanodrutów.

Mimo tych niedociągnięć pracę oceniam jako bardzo dobrą. Aby ocenić wiedzę doktorantki i jej poziom zrozumienia omawianych zagadnień prosiłbym, o odpowiedź na następujące pytania:

- a) Na rysunku 8.1.5 widma obserwowane z góry i z boku mają piki o różnych energiach. Autorka interpretuje to różnicami w koncentracji, choć to w zasadzie emisja pochodzi z tego samego słupka tylko mierzonego z różnych stron. W azotku galu w przypadku obserwacji w kierunkach prostopadłych do c obserwuje się wzrost energii na skutek emisji z głębszej gałęzi pasma walencyjnego (z pasma B), która to emisja jest dozwolona tylko w kierunku prostopadłym do c. Czy jest możliwe, że tutaj mamy ten sam efekt?
- b) Słupki po wygrzaniu w 800°C znacznie poprawiły właściwości luminescencji (str. 100). Czy to nie jest efekt rekrytalizacji?
- c) W widmie na rysunku 9.2.5 na stronie 105 widoczna jest linia interpretowana jako ekscytyny związane na akceptorach, AX, a dalej przejścia pasmo->akceptor, e-A. Z moich doświadczeń wynika, że linii AX towarzyszy zawsze silne pasmo przejść donor-akceptor, silniejsze niż e-A. Dlaczego tutaj nie ma tego pasma?

(Linia 3.33 eV może pochodzić od defektów Y, opisanych na stronie 33.)

- d) Jestem pełen podziwu zarówno dla eksperymentu jak i teorii przedstawionej w rozdziale dziesiątym. Zachodzi jednak pytanie, na ile powstanie rezonansu wzmacnia linie obserwowane w poprzednich rozdziałach. Poprzednie wyniki interpretowane były jako konsekwencja różnic w koncentracji defektów. Czy obrazy katodoluminescencji z poprzednich rozdziałów, np. rysunki 8.1.2c 9.1.1c lub 9.1.2c, mogą być efektem wzmocnienia optycznego przy powierzchni?
- e) Porównując rysunki 11.1.10 a i b na stronie 133 daje się zauważyć, że mapa na panelu (a) pokazuje, że świeci cały słupek, podczas gdy na zdjęciu (b) świeci tylko górna warstwa. Dlaczego?

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii praca pani mgr Agnieszki Pieniążek spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce " (Art. 187.) i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony. Badania studni kwantowych, do których pani Agnieszka Pieniążek wyhodowała słupki i na których zmierzyła katodoluminescencję (rozd. 11 pracy) ukazały się w dobrym czasopiśmie Nanoscale o IF = 6,9. Biorąc to pod uwagę oraz oceniając rozprawę jako bardzo ciekawą, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Agnieszki Pieniążek.



Krzysztof Korona