

Toruń, 28.VIII.2013

Prof. dr hab. Franciszek Firszt,  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet M. Kopernika  
ul. Grudziądzka 5/7  
87-100 Toruń,

**Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Katarzyny Gas  
p.t. „Właściwości strukturalne, optyczne i dynamiczne sieci monokryształów ZnO  
i nanodrutów typu rdzeń-powłoka na bazie ZnTe”  
wykonanej w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.**

Przedstawiona do oceny, licząca 176 stron praca doktorska pani mgr Katarzyny Gas dotyczy głównie technologii otrzymywania i badania wybranych własności fizycznych jednowymiarowych nanostruktur typu rdzeń (ZnTe)/powłoka (ZnO) otrzymywanych poprzez utlenianie monokrystalicznych nanodrutów ZnTe. Podstawowym celem pracy było zbadanie możliwości otrzymania dobrych powłok ZnO metodą utleniania monokrystalicznych nanodrutów otrzymanych metodą MBE na bazie ZnTe oraz charakteryzacja w/w powłok metodami rozpraszania ramanowskiego, absorpcji w bliskiej i średniej podczerwieni oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów. Część badań, głównie ramanowskich, mgr Katarzyny Gas była poświęcona nanodrutom półprzewodnikowym typu  $Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnO$  oraz nanodrutom na bazie GaAs i (Ga,Mn)As. Ponieważ podstawowym obiektem badań były cienkie powłoki ZnO wytwarzane na nanodrutach bazujących na ZnTe, w pracy poświęcono jeden rozdział (drugi) omówieniu podstawowych własności ZnO a rozdział trzeci badaniom własności strukturalnych, elektrooptycznych, luminescencji, rozpraszania ramanowskiego i nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz absorpcji w podczerwieni objętościowych kryształów ZnO otrzymanych w sposób niezamierzony w Hucie Oława, podczas standardowego procesu wytwarzania bieli cynkowej. Otrzymane w/w kryształy ZnO były bardzo dużych rozmiarów i gdyby nie fakt, że w procesie otrzymywania stosowano materiały o czystości dalekiej od tej, stosowanej we współczesnej optoelektronice, byłyby to kryształy ZnO unikalne w skali światowej. Przyjęto w pracy założenie, że badania objętościowych monokryształów ZnO mają pomóc w interpretacji wyników dla nanodrutów zawierających jako powłokę ZnO.

Należy tutaj zaznaczyć, że tlenek cynku stanowi bardzo ważny materiał elektroniczny i jest on jednym z najbardziej perspektywicznych półprzewodników jeśli chodzi

o zastosowania go w wysokotemperaturowej optoelektronice i fotonice. Bardzo obiecujące zastosowania ZnO oferują nanotechnologie. W zależności od techniki otrzymywania tworzy on takie nanostruktury jak: nanodruły, nanopręty, nanopasy, nanorurki czy nanokwiaty. Powadzone są obecnie intensywne badania nad zastosowaniem nanomateriałów opartych o ZnO w czujnikach gazów, medycynie i spintronice. W technologii wydajnych źródeł światła białego ZnO jest uznawany jako potencjalnie bardziej efektywny od GaN emiter światła niebieskiego i ultrafioletu. Jego właściwości piezoelektryczne pozwalają na zastosowanie tego materiału w systemach mikromechanicznych. Z przedstawionych powyżej powodów wybór przez autorkę zarówno materiału (ZnO) jak i obiektu badań (nanodruły) był bardzo trafny i celowy, gdyż odpowiada jednemu z głównych kierunków zainteresowań współczesnej fizyki półprzewodników.

Praca składa się z siedmiu rozdziałów z których pierwszy stanowi wstęp a ostatni spis literatury zawierający ok. 180 pozycji. Krótki wstęp jest wprowadzeniem do tematu, autorka formułuje tu cel pracy i zwięźle charakteryzuje jej zawartość. W rozdziale drugim omówiono podstawowe własności fizyczne i strukturę tlenku cynku.

Rozdział trzeci poświęcony jest charakteryzacji objętościowych kryształów tlenku cynku otrzymanych w Hucie Oława. W rozdziale tym omówiono metodę otrzymywania kryształów oraz wyniki ich badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz metodami optycznymi: foto- i katodoluminescencji. Przeprowadzono też pomiary rozpraszania ramanowskiego, odbicia i transmisji w dalekiej podczerwieni, jak również badania rozpraszania neutronów pozwalające na wyznaczenie dyspersji wybranych fononów. Porównanie wyników badań widm i kinetyki luminescencji w/w kryształów „as grown” i wygrzewanych w atmosferze tlenu, cynku i w próżni nie pozwoliło jednoznacznie określić przyczyny, która powoduje różne zabarwienie kryształów. Zdaniem recenzenta pomocne do tego celu byłoby zbadanie widm absorpcji i widm wzbudzenia luminescencji i być może fotoprzewodnictwa.

Rozdział czwarty zawiera wyniki badań nanodrutów typu ZnTe(rdzeń)/ZnO(powłoka), Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te(rdzeń)/ZnO(powłoka) oraz ZnTe(rdzeń)/Zn-Co-O(powłoka). Nanodruły ZnTe i Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te otrzymywane były metodą MBE a warstwy ZnO dla struktur ZnTe/ZnO metodą utleniania monokrystalicznych nanodrutów ZnTe. W przypadku struktur Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te/ZnO oraz ZnTe/Zn-Co-O powłoki otrzymywano metodą ALD. Rozdział ten stanowi główną część pracy i zawiera wiele ciekawych i wartościowych rezultatów. Systematycznie prowadzone wielokrotne procesy technologiczne termicznego utleniania pozwoliły określić optymalną

temperaturę wygrzewania nanodrutów ZnTe w atmosferze tlenu w wyniku czego na powierzchni nanodrutów powstawała krystaliczna warstwa ZnO a rdzeń ZnTe wzbogacał się w krystaliczny tellur. Stwierdzono, że stosując metodę bezpośredniego wygrzewania nanodrutów ZnTe w atmosferze bogatej w tlen, nie można było całkowicie przetransformować ich w jednorodne nanodruty ZnO o dobrej jakości krystalicznej. Pokazano, że w w/w procesie nanodruty ZnTe/Zn można pokryć jednorodną krystaliczną warstwą ZnO. Monokrystaliczne nanodruty ZnTe posiadały strukturę sfalerytu natomiast powłoka ZnO była polikrystaliczna o strukturze wurcytu. Stosując dwustopniowy proces utleniania w dwóch różnych temperaturach otrzymano nanorurki ZnO zbudowane z przypadkowo zorientowanych krystalitów tlenku cynku. Stwierdzono, że w wyniku wygrzewania częściowo przekonwertowanych w ZnO nanodrutów ZnTe w wysokiej temperaturze można otrzymać ultra cienkie, wysokiej jakości monokrystaliczne nanodruty ZnO. Porównanie powłok ZnO otrzymanych na bazie nanodrutów ZnTe z powłokami nanoszonymi na nanodruty metodą ALD wykazało, że jakość tych ostatnich jest lepsza. Dla struktur ZnTe/Zn-Co-O okazało się, że pokrycie ZnTe warstwą Zn-Co-O powoduje powstanie naprężeń rozciągających w rdzeniach nanodrutów. Dla tych struktur zaobserwowano również, że wskutek oświetlenia próbki promieniowaniem laserowym o długości fali 514,5 nm i 633 nm o stosunkowo małych mocach (kilku mW) CoO w powłoce utlenia się do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Piąty rozdział pracy dotyczy badań wybranych właściwości optycznych (głównie PL, CL i RS) nanodrutów typu III-V (GaAs oraz GaAs domieszkowanego Mn) otrzymywanych metodą MBE. Głównym motywem podjęcia tych prac była próba otrzymania nanodrutów ferromagnetycznych (ZnMn)As, materiału, który jest obecnie bardzo intensywnie badany pod kątem potencjalnych zastosowań w spintronice. Niestety, okazało się, że nie jest możliwe, przy zastosowanej technologii, otrzymanie jednorodnego nanodrutu (ZnMn)As o zawartości Mn gwarantującej uzyskanie uporządkowania ferromagnetycznego. Przeprowadzone pomiary i analiza wyników pozwoliły na oszacowanie górnego limitu koncentracji Mn w badanych próbkach oraz częściową interpretację widm luminescencji. W szczególności autorka zaproponowała interpretację fizyczną zjawiska anomalnej zależności temperaturowej natężenia fotoluminescencji ekscytonowej. Dla obydwu typów nanodrutów zaobserwowano optyczne fonony powierzchniowe.

Do najważniejszych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

- określenie maksymalnej temperatury utleniania i wyznaczenie parametrów granicznych pozwalających na konwersję zachowującą geometryczną formę nanodrutu,
- otrzymanie ultra cienkich, szybko rosnących monokrystalicznych nanodrutów wtórnych ZnO,
- wykazanie, że naniesienie przed procesem utleniania cienkiej warstwy Zn na nanodrutu ZnTe poprawia jakość strukturalną powstającej powłoki ZnO,
- stwierdzenie zachodzenia szeregu reakcji chemicznych (np. powstawanie TeO<sub>2</sub>, czy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) i nieodwracalnych zmian strukturalnych w badanych nanodrutach pod wpływem promieniowania laserowego o stosunkowo niskich mocach,

Układ pracy jest jasny i przejrzysty. Praca napisana jest starannie i poprawnym językiem. Przeważające w pracy rysunki i wykresy wykonane są w sposób czytelny i estetyczny. Zauważone nieliczne niedociągnięcia wymienione są poniżej:

1. str. 31 - w energiach około 3,377eV oraz 3,389 eV obserwujemy emisję..., - styl
2. podawanie częstości fononów w cm<sup>-1</sup>,
3. str. 85 – podpis pod rys. 4.4.1.1. „widać, że już w 500°C następuje częściowe nadtopienie nanodrutów ZnTe”. Przydałby się jakiś komentarz, ponieważ temperatura topnienia ZnTe wynosi ok. 1300 °C.
4. str. 115 - Energia przejść DAP może zostać opisana następującą zależnością:

$$h\nu_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (5.1)$$

...i dalej: Wraz ze wzrostem mocy pobudzenia powstaje więcej par donor-akceptor, które są bliżej siebie, wobec czego zgodnie ze wzorem (5.1) energia emisji rośnie. Stwierdzenie to wymaga komentarza, ponieważ ilość par donor-akceptor i ich rozkład ustala się w półprzewodniku podczas procesu technologicznego (wzrostu, wygrzewania, domieszkowania itp.) i nie zależy od natężenia wzbudzenia luminescencji.

5. str. 118 - Zależność intensywności pików DAP może być przedstawiona za pomocą wzoru:

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (5.5)$$

na podstawie którego możemy wyznaczyć energię aktywacji termicznej domieszki..... Energia aktywacji dla Mn wynosi 113 meV, dla Si 53 meV, natomiast dla centrum, któremu odpowiada świecenie w 1.46 eV 60 meV. To stwierdzenie też wymaga komentarza,

ponieważ w przypadku rekombinacji par D-A mamy do czynienia z dwoma defektami, donorem i akceptorem, posiadającymi na ogół różne energie jonizacji termicznej.

6. str. 120 – podpis pod rys 5.8: zamiast „Zależność temperaturowa ekscytonu związanego na donorze  $D^0X$  dla nanodrutów GaAs:Mn” powinno raczej być: „Zależność temperaturowa emisji związanej z rekombinacją ekscytonu związanego na donorze  $D^0X$  dla nanodrutów GaAs:Mn”.

Wymienione powyżej usterki nie wpływają na wartość merytoryczną i praktyczną pracy.

Doktorantka posiada duży dorobek naukowy, jest współautorką sześciu prac opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz dwóch publikacji konferencyjnych. Dwie kolejne prace wysłane są do druku. W dorobku pani mgr Katarzyny Gas jest 16 prezentacji wyników swojej pracy na 11 konferencjach. Brała ona udział jako kierownik i wykonawca w 8 projektach badawczych.

#### **Konkluzja:**

Mgr Katarzyna Gas w swojej pracy uzyskała szereg ciekawych i wartościowych wyników, dotyczących technologii otrzymywania i wybranych własności fizycznych jednowymiarowych nanostruktur typu rdzeń/powłoka ZnTe/ZnO,  $Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnO$  oraz nanodrutów na bazie GaAs i (Ga,Mn)As, które stanowią znaczne rozszerzenie aktualnej wiedzy w temacie niezwykle ważnym dla współczesnej mikroelektroniki. Dzięki szeroko rozwiniętej współpracy z innymi ośrodkami w kraju i za granicą autorka stosowała w pracy szeroki wachlarz eksperymentalnych technik pomiarowych i włożyła sporo wysiłku w analizę i interpretację otrzymanych eksperymentalnych wyników zdając sobie jednocześnie sprawę z ograniczeń i możliwości poszczególnych metod. Analiza przedstawionych rezultatów pozwala stwierdzić, że postawione na początku cele pracy zostały zrealizowane.

Stwierdzam, że w mojej ocenie, przedstawiona mi do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania określone w ustawie o stopniach i tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie pani magister Katarzyny Gas do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Toruń, 28.VIII.2013

Franciszek Firszt

