



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

Warszawa 29.09.2022

dr hab. Wojciech Pacuski, prof. UW
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Ocena osiągnięć naukowych i dorobku naukowego dra Mieczysława Pietrzyka w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.

Po uzyskaniu stopnia magistra inżyniera na Politechnice Śląskiej w r. 2004, dr. Mieczysław Pietrzyk jest związany z Instytutem Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, gdzie w r. 2009 uzyskał stopień doktora i gdzie pracuje do tej pory, od r. 2018 na stanowisku adiunkta. Publikacji dra Mieczysława Pietrzyka jest ponad 50, a dotyczą one głównie dwóch tematów naukowych. Pierwszym tematem są fotoemisyjne badania pasm elektronowych w kryształach, czym dr Pietrzyk zajmował się w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej pod opieką prof. dr. hab. Bogdana Kowalskiego, ale w pewnym stopniu kontynuuje do dziś. Drugim tematem, rozpoczętym już po doktoracie, są badania nad technologią i właściwościami fizycznymi struktur epitaksjalnych na bazie ZnO.

Tytuł osiągnięcia naukowego brzmi „*Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach i strukturach planarnych Zn(Mg,Cd)O otrzymywane na wybranych podłożach*”. Tytuł ten jest mylący w kilku aspektach. Po pierwsze dlatego, że w przeciwieństwie do tego co sugeruje tytuł, w strukturach ZnO/(Zn,Cd)O to (Zn,Cd)O jest studnią kwantową, a ZnO jest barierą, ze względu na ich przerwy energetyczne. Po drugie obecne nawiasy w *Zn(Mg,Cd)O* sugerują, że magnez podstawia w tych strukturach kadm, podczas gdy w praktyce podstawia on częściowo cynk tworząc razem z nim związek (Zn,Mg)O. Podobnie z kadmem – nie podstawia tutaj magnezu, ale też cynk tworząc związek (Zn,Cd)O. Rodzinę tych związków można ewentualnie nazwać (Zn,Mg,Cd)O. Natomiast patrząc na to co faktycznie jest w publikacjach związanych z osiągnięciem, dochodzimy do wniosku, że o studniach (Zn,Cd)O jest tam jedna publikacja, na temat jednej próbki, raczej nieudanej, więc nie jest to uzasadniony powód rozszerzenia tytułu osiągnięcia o związki kadmu. Zatem zupełnie wystarczającym tytułem mogło być „*Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach i strukturach planarnych (Zn,Mg)O otrzymywane na wybranych podłożach*”. Stosowane w pracach habilitanta określenie ZnMgO zamiast

(Zn,Mg)O lub $Zn_{1-x}Mg_xO$ jest wprawdzie nieprawidłowe, bo istnieją związki z trzema równie reprezentowanymi pierwiastkami bez podstawiania, np. CuMnAs, ale nie wprowadza nikogo zainteresowanego w błąd i trzeba dodać, że jest często używane.

Osiągnięcie składa się z cyklu 10 prac opublikowanych w recenzowanych pismach o międzynarodowym zasięgu, ujętych w odpowiednich wykazach ministerialnych, o współczynnikach Impact Faktor pomiędzy 1.8 a 6.4. Pisma te są odpowiednie do prezentowania wyników dotyczących fizyki materii skondensowanej. W dwóch publikacjach [H9 i H10] dr Pietrzyk jest drugim autorem, nie jest autorem korespondencyjnym i nie jest głównym autorem, ale jego indywidualny wkład jest istotny i dobrze wyodrębniony. W pozostałych 8 artykułach [H1-H8] dr Pietrzyk jest jednocześnie autorem pierwszym i korespondencyjnym. Nie ma wątpliwości, że jest tam autorem głównym. Gdyby nie czytać tych ośmiu publikacji i autoreferatu, można by sądzić, że zaprezentowany cykl jest odpowiedni do przedstawienia we wniosku habilitacyjnym.

Praca [H1] to M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, P. Dłuzewski, D. Jarosz, E. Przedziecka A. Kozanecki, *Growth conditions and structural properties of ZnMgO nanocolumns on Si(111)*, J. Cryst. Growth 408 (2014) 102-106. Praca na ten oryginalny w swoim czasie temat miała szansę zostać ważną pracą inicjującą cykl publikacji habilitanta. Jednak ma ona szereg poważnych problemów: trudność ze zdefiniowaniem aspektu nowości i przedstawieniem dotychczasowego dorobku związanego z tematem {K1.1}, sprzeczne informacje na temat warunków wzrostu {K1.2}, złe zaplanowanie badań polegające na niemożności porównania próbek różniących się dwoma parametrami {K1.3}, niedoprowadzenie badań do etapu pozwalającego na faktyczną kontrolę właściwości nanokolumn {K1.4}, niewyciągnięcie oczywistych wniosków z zaprezentowanych danych {K1.5}, podanie wniosków do których nie ma podanych argumentów {K1.6}, niestaranne napisanie artykułu {K1.7}. W kolejnych akapitach rozpoczynanych nawiasami klamrowymi opisane są komentarze dotyczące powyższych problemów.

{K1.1} Kluczowe zdanie abstraktu definiujące główny aspekt nowości i główny wniosek to „*We show that it is possible to grow good quality nanocolumns on Si(111) substrate without employing a catalyst*”. A przecież akurat to nie jest żadną nowością, hodowanie różnego rodzaju nanodrutów i nanokolumn na Si(111) jest jednym z najpopularniejszych sposobów, w tym wiele prac np. dotyczących InAs, GaAs, GaN jest hodowanych bez katalizatora. Istnieje też wiele technik hodowania nanodrutów ZnO bez katalizatora. Zdanie po „*we show*” powinno więc zawierać jednocześnie wszystkie elementy, które są potrzebne, żeby wniosek był nowy, czyli zawężającą ogólność informację o tym że wniosek dotyczy struktur na bazie ZnO i technologii MBE. Podanie tych informacji w poprzednich zdaniach nie jest wystarczające, bo badania prowadzi się po to żeby wyciągać jak najogólniejsze wnioski, a nie tylko wnioski na temat swoich próbek. Dalej, już we wstępie artykułu, zdania mówiące, że jakichś badań jest mało, do tego bez referencji, nie mają sensu, np. „*Investigation of ZnMgO nanocolumns growth on silicon substrate is a very interesting subject, but still poorly understood and rarely undertaken.*” To były takie badania, czy nie? Przez brak referencji tylko zdradzamy czytelnikowi, że nie znamy literatury, a nawet gdybyśmy kogoś zacytowali, to by się tylko obraził. Podobnie odradzałbym zdanie pojawiające się kilka linii dalej zdanie „*The*

existing reports on this subject are not consistent,..”, też bez referencji. Kolejne zdanie z tej serii „*but there are almost no reports on producing such structures with MBE technique*”, też bez referencji i zostawia nas z pytaniem, czy były jakieś artykuły, czy nie? Typową konstrukcją, która można było zastosować w tej sytuacji, to że zrobiono szereg ciekawych badań, do tego dużo cytowań, a my w tej pracy prezentujemy coś trochę innego i wskazujemy co. W ten sposób sugerujemy, że jest tu coś dodatkowego w stosunku do bogatej literatury. W dodatku jesteśmy wiarygodni bo wykazujemy się znajomością literatury. Przekonywanie czytelnika, że literatura na jakiś temat nie jest bogata nie ma raczej sensu, szczególnie w przypadku niezwykle popularnych na świecie badań ZnO. Próba zdefiniowania aspektu nowości pracy H1 została także podjęta w autoreferacie: „*Należy nadmienić, iż gdy zaczynałem pracę nad tym zagadnieniem, nie było prawie żadnych doniesień o spontanicznym wzroście nanosłupków ZnO bez katalizatora.*” (znów bez referencji). A w praktyce jest dużo takich prac, tylko że w większości nie dotyczą techniki MBE. Ale nawet gdybyśmy zawężali poszukiwania do MBE, też można wskazać wcześniejszą pracę “*Catalyst-free highly vertically aligned ZnO nanoneedle arrays grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*”, J.S.Wang et al., Appl Phys A 97, 553 (2009). Nie można się zaślaniać tym, że Sallet et al. błędnie cytuje pracę H1 jako pierwszą. Można natomiast wskazać że praca z r. 2009 pokazywała wzrost na szafirze, a nie na krzemie, czyli coś nowego zostało dodane przez H1 do światowej literatury, tylko habilitant nie umie tego wskazać. Duży potencjał nowości tkwi także w zastosowaniu materiału (Zn,Mg)O, ale to już nie jest głęboko analizowane.

{K1.2} Istnieje sprzeczność pomiędzy ogólnym zestawem informacji o wzroście na początku artykułu “*We have grown these structures with two different procedures: without any buffer, and with a thick ZnO buffer. Growth temperature of these buffers have been determined experimentally and ranged between 450–550 C. For the growth of the nanocolumns, temperatures were set at 840C.*” a informacją na początku sekcji Results “*The ZnMgO nanocolumns were grown without any buffer layer at a temperature of about 550 C.*” Problemu nie da się rozstrzygnąć czytając inne akapity artykułu, bo informacja nie jest już więcej powtarzana. Logicznie byłoby sądzić, że błędna jest temperatura wzrostu nanokolumn 550 C, czyli taka jak dla bufora, ale autoreferat wskazuje, że do tej właśnie wartości przywiązany jest habilitant. Tylko wtedy pozostajemy z pytaniem, czym się właściwie różni wzrost bufora i nanokolumn? Po co w ogóle zmieniano temperaturę wzrostu nanokolumn?

{K1.3} Źle zaplanowane badania: w artykule postanowiono porównać nanokolumny hodowane na buforze i bez bufora, nanokolumny hodowane na różnych buforach i nanokolumny hodowane w różnych temperaturach (abstrakt, podsumowanie). W tak przeprowadzonych badania konieczne jest wyhodowanie wielu próbek w ten sposób, aby parami lub w seriach różniły się tylko jedną cechą, w szczególności kolumny na buforze i bez bufora powinny być wyhodowane w tej samej temperaturze. Jak jest w praktyce nie możemy być pewni, ale raczej tak nie było. Mimo to, a może właśnie dlatego, że informacja o temperaturze jest niejasna, autorzy dokonują nieuprawnionego porównania. Do tego jeszcze dodają informację, że były porównywane nanokolumny hodowane w różnych temperaturach (abstrakt, “*density of ZnMgO nanorods on Si(111) surface can be controlled by the growth temperature of nanocolumns*”), a zdaje się, że przy okazji różnią się właśnie buforem. Pisanie, że badamy coś w zakresie 450–550 C sugeruje, że seria ma przynajmniej 3 próbki, a nie dwie,

bo napisalibyśmy po prostu dwie wartości, a nie przedział. W praktyce, nie ma próbki ze środka przedziału. Jednym słowem wyhodowano i zbadano za mało próbek, ewentualnie zaplanowano zbyt ambitne porównania. A w zasadzie jest jeszcze gorzej, bo w artykule porządnie scharakteryzowana jest tylko jedna przykładowa i nieopisana próbka i na tej podstawie autorzy piszą że coś zostało zoptymalizowane i że z porównania próbek coś wynika. A nie ma nawet informacji, czy dla pozostałych próbek zostały wykonane jakies pomiary poza zdjęciami SEM. Oczywiście, można by napisać, że próbki się niewiele różnią, badana jest jedna reprezentatywna, ale wtedy nie ma co pisać o porównywaniu czy optymalizacji. Tak czy inaczej, pod każdym obrazkiem powinna być zidentyfikowana próbka, a tak nie jest, bo opis pod obrazkami 3,4,5,6,7 pasuje do dwóch próbek. Niestety, nawet dla wykonanych dla wszystkich próbek zdjęć SEM porównanie nie jest możliwe, bo zdjęcia nie są koło siebie, ale w różnych miejscach artykułu, co więcej, mają różne skale (!), a na pierwszy rzut oka różnice są niezauważalne. Ogólnie, jak mamy coś porównać, to lepiej umieścić wyniki w panelach w ramach jednego dużego rysunku, koniecznie ze wspólnymi skalami. Ale, żeby móc coś takiego zrobić, trzeba oczywiście najpierw zrobić próbki, a potem pomiary, które da się wprost porównać. Niestety, nie zaplanowano najciekawszego porównania: nanokolumn ZnO i (Zn,Mg)O wyhodowanych w tych samych warunkach, żeby zrozumieć, czy Mg ma wpływ na formowanie się kolumn.

{K1.4} Osiągnięta w pracy H1 kontrola nad wzrostem nanokolumn nie zbliża się nawet do tego co prezentowane jest od przynajmniej kilkunastu lat w światowej literaturze opisującej inne systemy, gdzie kolumny o powtarzalnych geometrycznych kształtach rosną rzędkami, na równą wysokość, a długość sięga często wielu mikrometrów. Przeprowadzenie odpowiednich badań wymagałoby wzrostu i zdjęć SEM kilkudziesięciu próbek ale otworzyłyby zupełnie nowe możliwości projektowania i miałyby szansę zostać docenione przez konkurencję. W kolejnych pracach uniknęlibyśmy też zaskakujących i niewyjaśnionych zmian parametrów wzrostu w stosunku do pierwszej pracy cyklu.

{K1.5} Nie sprawdzono i nie przedyskutowano zgodności zaobserwowanej przerwy energetycznej (Zn,Mg)O ze składem Mg wyznaczonym z EDX i ze zmianą stałej sieci wywołaną Mg, mimo że dla stałej sieci jest nawet oddzielna tabelka, ewidentny wstęp do wspomnianej procedury. Nie sprawdzono jak temperatura wzrostu nanokolumn wpływa na wbudowywanie się Mg. Po szczegółowym opisie wyników XRD nie przeprowadzono dyskusji, czy świadczą one o wysokiej jakości, czy nie, jak to można porównać do innych systemów. Nie skonfrontowano nominalnych wartości grubości buforów ze zdjęciami SEM (raczej się nie zgadzają). Co się stało z tymi buforami? Czy w końcu warto hodować bufor przed kolumnami, czy ma to w ogóle znaczenie? We wstępie zapowiedziano, że tlenki na Si przeszkadzają w epitaksji, potem te tlenki są zaobserwowane w praktyce, epitaksja raczej jest, ale wniosku nie ma i czytelnik kończy artykuł nie dowiedziawszy się nic na ten ważny temat. Czy wcześniejsza procedura zdejmowania tlenków miała sens? Nie ma obrazków RHEED pokazujących wzrost 2D i/lub 3D, choć pomiary są wspomniane. Rosną kolumny bez katalizatora, ale czy jakość nie jest jednak niższa niż z katalizatorem?

{K1.6} W abstrakcie i konkluzjach jest wniosek, że kolumny są dobrej jakości, ale nie wiemy co konkretnie o tym ma świadczyć, a przynajmniej nie zostało zbudowane w środku artykułu rozumowanie, które by to miało potwierdzić. Chyba raczej nie świadczą o dobrej

jakości widma PL i CL, które mają raczej szerokie jak na ZnO linie, choć być może porównanie z literaturowym (Zn,Mg)O o podobnym składzie nie byłoby już tak niekorzystne. Zdjęcia SEM pokazują raczej nieregularne krystality. Komentarz do zdjęcia TEM dotyczy właściwie tylko obserwacji tlenków u podstawy. Dopiero w konkluzjach pojawia się wniosek że nie ma obcych faz.

{K1.7} Niestaranne przygotowanie artykułu - przykłady: abstrakt jest niestandardowy, bo składa się z dwóch paragrafów. Informacje w nim się powtarzają, a powinien być jak najkrótszy. Wiele zdań wstępu podaje interesujące fakty, ale nie zawiera referencji, których generalnie jest bardzo mało. Rys. 3 i 5 mają identyczny podpis, więc nie wiadomo czym się różnią te pomiary. Nie zdefiniowano czym jest parameter x w zdaniu "*Ternary ZnMgO alloys present suitable material system which allows widening of the band-gap up to 3.9 eV for $x=0.33$* ". Obrazki i tabele nie precyzują dokładnie jakich dotyczą próbek. Nie wiadomo jakim laserem jest pobudzane PL. Nie wiadomo nic o czasie wzrostu, a w przypadku struktur 1D, to czasem kluczowy parametr.

Niedopracowany artykuł H1 przeszedł przez recenzje, ale warto zauważyć, że jest opublikowany w tomie pokonferencyjnym, w którym recenzje są znacznie mniej surowe niż zwykle. Dawanie takiego artykułu jako otwierającego cykl habilitacyjny było ryzykowne.

Po pracy H1 o wzroście nanokolumn (Zn,Mg)O bez żadnej studni kwantowej występuje od razu praca H2 napisana znacznie później, w której już jest próba sprzęgania studni kwantowych. Omawianie tego w zaproponowanej przez habilitanta niechronologicznej i nielogicznej kolejności byłoby karkołomne, zatem proponuję swoją kolejność wynikającą ze stopnia skomplikowania badanych struktur: od najprostszych do najbardziej zaawansowanych.

Praca [H6] M.A. Pietrzyk, A. Wierzbicka, M. Stachowicz, D. Jarosz, A. Kozanecki, *Fabrication and characterization of ZnMgO nanowalls on 4H-SiC by MBE method*, J. Appl. Crystallogr. 52, 168-170 (2019) jest koncepcyjnie podobna do H1, tylko zastosowano inne podłoże i omówiono jedynie jedną próbkę z nanokolumnami (Zn,Mg)O. Użycie jednej próbki uprościło sprawę wskazywania próbek, a do tego praca jest napisana lepiej niż H1. Niemniej też ma istotne braki, które tym razem podważają główne przesłanie wynikające z tytułu artykułu. Po pierwsze, nie ma zdjęcia SEM przekroju lub nawet dwóch nierównoważnych przekrojów, a ze zdjęcia zrobionego od góry nie da się łatwo wywnioskować, czy ściany mają faktycznie wysokość setek nm i co dzieje się u podstawy. Czyli nie wiemy czy tam faktycznie są kolumny czy ściany, czy rzędky. A mówimy o nowym, niefotografowanym do tej pory systemie, o którym właściwie nic nie wiadomo. Dodatkowo obserwowane paski nie mają podpisanych kierunków, ściany też, zdjęcia nie są tak samo zorientowane i tylko można zgadywać że pewnie paski i ściany są do siebie równoległe. A można to było prosto sprawdzić i przede wszystkim tak pokazać na zdjęciach, żeby były równoległe. Nie policzono ścian i rzędków żeby wyciągnąć wniosek, że chyba dwie ściany przypadają na jeden rząd, czyli powstają na jego krawędziach. Druga wątpliwa sprawa, to czy Mg faktycznie wbudował się w nanościany. Widma fotoluminescencji z energią emisji równą energii emisji ZnO sugerują, że raczej tam nie ma magnezu. A wyciągnięty z PL wniosek o 4% Mg, bez sposobu wyliczenia, bez referencji jest zupełnie niewiarygodny. W przypadku danych z XRD, bardzo małe różnice stałych sieci nie

pozwalają raczej precyzyjnie wnioskować o składzie Mg. Deklarowana zgodność wyników XRD z pomiarem PL jest tu raczej podejrzana. Szkoda, że nie zrobiono referencyjnej próbki ZnO, że nie podjęto prób wbudowania kilkunastu procent Mg, albo że artykuł po prostu nie dotyczy samego ZnO. Nie podano czasu wzrostu. Pozostaje duży niedosyt.

Trzecią i ostatnią strukturą bez studni kwantowych ZnO/(Zn,Mg)O jest praca [H7] czyli M.A. Pietrzyk, A. Wierzbicka, E. Zielony, A. Pieniazek, R. Szymon, E. Placzek-Popko, *Fundamental studies of ZnO nanowires with ZnCdO/ZnO multiple quantum wells grown for tunable light emitters*, Sensor. Actuator. A- Phys. 315, 112305 (2020). Praca jest ładnie napisana, ale główny wynik, czyli luminescencja (Zn,Cd)O jest kwestionowalny i brakuje narysowanej lub zaznaczonej na zdjęciu struktury próbki. Jest wprowadzić krótki opis tekstowy, ale od razu widać, że jest sprzeczny z tym co można zaobserwować na fotografii SEM, bo wskazano, że po strukturze planarnej jest 30 studni kwantowych o szerokości 2 nm, przedzielonych barierą 2 nm, czyli w sumie ok 120 nm. Natomiast na zdjęciu SEM widać ok 500 nm nanodrutów, niestety sami musimy to sobie zmierzyć z obrazka. Ale mamy prawo podejrzewać, że w drutach musi być coś jeszcze, szczególnie, że przed i po studniach kwantowych robi się zwykle dodatkowe warstwy, żeby oddzielić studnie od stanów powierzchniowych. Próba dodania brakującego schematu próbki została podjęta w autoreferacie, ale w sposób bardzo mylący, bo zaznaczono klamrą dwie studnie i napisano, że to jest powtórzone razy 30, czyli wychodzi, że w sumie 60 studni, ale to raczej nie jest prawda. Pewnym wyjaśnieniem jest sugestia w rysunku, że bufor ZnO jest początkiem nanodruta, a nie jak opisano w artykule warstwą planarną 250 nm.

Największym problemem pracy [H7] jest jednak to, że prawie nie widać luminescencji ze studni kwantowych. Mała podpisana górką na Fig. 2 jest niewiarygodna, bo takich górek jest generalnie dużo na widmach PL ZnO, poza tym w artykule nie mamy z niczym porównania, bo wyhodowano tylko jedną próbkę, nie ma nawet referencyjnej próbki ZnO, nie mówiąc już o niezbędnej w takiej sytuacji serii próbek o różnej szerokości studni. Jedynie porównanie widm kilku takich próbek, gdzie pik PL związany ze studniami by się przesunął, mogłoby potwierdzić obserwację głównego efektu. Tak też wygląda wcześniejsza, znacznie lepsza praca na temat podobnych studni [J. Appl. Phys. 112, 083513 (2012)], gdzie pik związany ze studniami (Zn,Cd)O jest głównym pikiem na widmie, a do tego przesunęła się spektralnie z próbki na próbkę.

Natomiast serię prac o studniach kwantowych ZnO/(Zn,Mg)O powinno się zacząć od pracy w której występują pojedyncze studnie, czyli od pracy [H4] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Wierzbicka, A. Reszka, E. Przedziecka, A. Kozanecki, *Properties of ZnO single quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111)*, Opt. Mater. 42 406–410 (2015). Praca zawiera wiele ważnych wyników, w tym ten podstawowy, że da się wyhodować rozsądne studnie kwantowe ZnO na podłożu krzemowym, ale niestety wyniki podane są w taki sposób, że można mieć wątpliwości, czy eksperyment został przeprowadzony w sposób systematyczny. Nie wiemy ile próbek wyhodowano, jak dokładnie są zbudowane, nie ma narysowanego schematu próbek, nie wiemy czym się dokładnie różnią próbki – po prostu pojawiają się później w artykule z jakimś opisem, albo częściej, bez opisu i musimy się

domyślać. Np. pod zdjęciem SEM jest podpis „*Fig. 1. Cross-sectional SEM image of the ZnMgO on Si (111) without LT buffer.*”, który sugeruje, że na tym zdjęciu próbka nie zawiera jednak studni kwantowej (o której jest artykuł), bo we wszystkich innych miejscach fakt istnienia studni jest zaznaczony. Co więcej do podobnego wniosku dojdziemy czytając pierwszy paragraf sekcji Results. Skoro później nie występuje referencyjna próbka bez studni (a szkoda), to czemu właśnie ona jest na zdjęciu SEM? Czyżby była ładniejsza od faktycznie badanych próbek?

Kolejny pokazany wynik (Fig. 2) dotyczy XRD „ZnO/ZnMgO/ZnMgO heterostructure”. To raczej błąd w opisie bo po co bariera koło bariery? Przede wszystkim jednak nie wiemy jakiej grubości jest tu studnia. Na kolejnym obrazku (Fig. 3) jest ewidentnie PL studni o szerokości 2.5 nm i trzeba powiedzieć, że jest to potencjalnie wynik imponujący, choć brakuje podpisu linii i pomiaru referencyjnej próbki bez studni. Nie możemy też być pewni, czy nie ma jakiegoś świecącego bufora ZnO pod spodem, co by wpływało na interpretację. Opis w tekście jest jednak wyczerpujący. Na kolejnym obrazku, Fig. 4 są już 3 próbki z różnymi szerokościami studni i jest to bardzo znaczący zestaw danych, bo pik się przesuwa, ale bardzo brakuje podobnego widma w szerszym zakresie spektralnym, co pozwoliło by ocenić, czy skład Mg pozostawał podobny, czy inne piki też się przesuwały z szerokością studni, czy nie?

Najbardziej jednak brakuje informacji o szerokości studni pod Fig. 5, bo tam dyskutowane jest porównanie katodoluminescencji (CL) z wcześniej zmierzoną fotoluminescencją (PL). Można podejrzewać, że porównywane są różne próbki. Przy okazji CL na Fig. 5 jest bardzo niewyraźne zdjęcie SEM – zaskakująco nie widać już na nim żadnych kolumn, a próbka jest znacznie cieńsza niż ładna próbka z Fig. 1. Czyli można podejrzewać, że Fig. 1 był zmyłką sugerującą, że badane są ładne wąskie i długie nanokolumny, a badane są albo szerokie i krótkie nanokolumny, albo w ogóle badana jest popękana warstwa planarna o grubości 100 nm. A może kolumny i warstwy planarne w tym cyklu habilitacyjnym w ogóle niewiele się różnią, tylko szerokością szczelin pomiędzy krystalitami?

W kolejnej pracy, [H2] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Kozanecki, *Optical investigations of ZnO/ZnMgO quantum wells in self-assembled ZnMgO nanocolumns grown on Si (111) by MBE*, J. Lumin. 179 (2016) 610-615, występują już podwójne studnie kwantowe. Podobnie jak w poprzedniej pracy znajdziemy tu zarówno ważne wyniki (np. rozdzielone linie dwóch studni) jak i wątpliwości związane z żonglowaniem próbkami na różnych rysunkach {K2.1}, a także wątpliwe interpretacje {K2.2 - K2.6}.

{K2.1} Na Fig. 1. jest piękny schemat próbek (ogromny postęp w stosunku do poprzednich artykułów), ale już z podpisu Fig. 2 można podejrzewać, że próbka jest spoza tego schematu, bo nie ma słowa o studniach. Krótkie śledztwo potwierdza to podejrzenie. Otóż Fig. 2 tej pracy, to dokładnie ten sam obrazek co Fig. 5 pracy [H1], w dodatku bez informacji, że to już opublikowane dane. Czyli zastosowano podobny trik jak w H4, tzn pracę otwiera piękne zdjęcie SEM nanokolumn, ale nie są to nanokolumny badane w tej pracy. Co ciekawe, schemat z Fig. 1, gdzie grubość bufora ZnO i bariery (Zn,Mg)O są niemal identyczne nie zgadza się także z mapami katodoluminescencji z Fig. 4 i Fig. 6, gdzie bufor jest ponad 2 razy grubszy niż bariera. Skoro powstały mapy katodoluminescencji studni, to znaczy, że powstały też zdjęcia SEM, zatem fakt że ich nie pokazano, jest znaczący.

{K2.2} W pracy przedyskutowano sporo aspektów fizyki, w sposób który budzi pewne wątpliwości. Np. we wstępie aż dwa razy w jednym zdaniu jest napisane, że energia wiązania wynosi pewną wartość w temperaturze pokojowej „*high exciton binding energy at room temperature (60meV at room temperature)*“. Co więcej, zdanie to jest po raz trzeci powtórzone w autoreferacie, a nie ma sensu, bo zależność energii wiązania od temperatury jest zanedbywalna, powszechnie pomijana, z pewnością mniejsza niż niepewność wyznaczenia tej wartości. Co ciekawe, informacja o zanedbywalnej zależności temperaturowej jest podana dalej w tym samym artykule „*phenomenon is based on the assumption that the exciton binding Energy is temperature independent*“. Czyli autorzy mają świadomość jak jest, ale myślą czytelnika. Z drugiej strony przy wartości przerwy energetycznej kawałek dalej we wstępie, temperatura nie jest już podana, a akurat ta wartość silnie od zależy od temperatury.

{K2.3} Także sama koncepcja oddziaływania studni kwantowych jest bardzo dziwnie wytłumaczona: „*The overlap between two QW – with built-in electric field, along c-direction-separated by penetrable barrier, leads to degeneration of single energy state into symmetric and antisymmetric double states in such a way, that split levels of each of the coupled electronic states move in opposite directions.*” Po pierwsze, takie stany już nie są zdegenerowane, bo mają różne energie. Poza tym jak można myśleć o degeneracji, stanach symetrycznych i antysymetrycznych gdy projektuje się studnie kwantowe o różnej szerokości 3 nm i 6 nm ? Tutaj dodatkowo, jeszcze poziomy różnią się z powodu wbudowanego pola elektrycznego. Kwestionowalny jest też cel pracy „*Very important is to determine the maximum distance between the coupled quantum wells for which interwell coupling is observed.*”, bo omawiana odległość to nie jest dobrze określona wartość. Żeby wyznaczyć jakąś maksymalną odległość oddziaływania trzeba by założyć w jakim eksperymencie ma to oddziaływanie być obserwowane. Nie wiemy też z jakich względów eksperymentalna próba wyznaczenia tej odległości jest istotna. Z punktu widzenia teorii, wyliczenie przekrywania się funkcji falowych można zrobić od ręki bez żadnego eksperymentu.

{K2.4} Bardzo dziwna jest interpretacja pików PL dotyczących Fig. 3. Interpretacja ta została w sposób dosłowny powtórzona po polsku w autoreferacie, więc autor ją podtrzymuje „*Linię emisyjną obserwowaną przy 3.363 eV przypisaliśmy do studni kwantowej o szerokości 3 nm, a przy 3.316 eV do studni kwantowej o szerokości 6 nm. Emisja 3.47 eV pochodzi od rekombinacji ekscytonu w barierze ZnMgO. Na podstawie widma PL zawartość Mg oszacowano na około 12%. Kolejny pik, który pojawił się przy 3.333 eV, naszym zdaniem jest związany z przejściem $1e \rightarrow 1hh$ - z pierwszego poziomu kwantowego elektronów do pierwszego poziomu ciężkich dziur w 6 nm QW. Jego intensywność spada powoli wraz ze wzrostem temperatury, nadal jednak można go odróżnić w RT. Fakt ten, wraz z wynikami obliczeń teoretycznych, potwierdzają tę tezę. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem oprogramowania projektu EPITAXY [25] dla ustalonych parametrów masy efektywnej elektronu $m_e^* = 0,28 m_0$ [26] oraz masy efektywnej dziury $m_h^* = 0,59 m_0$ [27]. Uzyskana wartość 3.334 ± 0.0171 eV dobrze zgadza się z wartością eksperymentalną wskazującą na przejście ekscytonu od pierwszego stanu elektronowego do poziomu pierwszej lekkiej dziury.*” Czym jednak różni się pik studni 6 nm, od pik studni 6 nm $1e-1hh$? I dlaczego w kolejnych wyliczeniach energia tego pików zgadza się z $1e-1lh$? A potem, już w Tabeli 1 znów ta energia określana jest jako po prostu studnia 6 nm. Szkoda, że przy symulacji nie jest powiedziane jaka

energia (Zn,Mg)O (lub jaka koncentracja Mg) jest założona. Sądząc po idealnej zgodności eksperymentu i teorii można podejrzewać, że parametr ten został dobrany tak, żeby się zgadzało, powinno to być jednak napisane.

{K2.5} Fig. 6. Wykres a) jest w skali eV, a wykres b) w skali nm, z dorysowanymi wartościami eV na górze. Trudno jest porównywać, szczególnie, że grafika jest rozmazana. W szczególności ukryty jest w ten sposób fakt, że energia emisji (Zn,Mg)O na obu pomiarach zupełnie się nie zgadza 3.7eV vs 3.5 eV. Swoją drogą różne wartości przerwy (Zn,Mg)O można znaleźć w różnych miejscach pracy – nie wiemy czy wynika to z różnej koncentracji Mg w różnych próbkach, czy z innych efektów.

{K2.6} Fig. 8 i Fig. 9 – większość pików nie jest rozdzielona na widmie, a strzałki nie są pionowe, dlatego nie ma pewności gdzie te piki powinny być. Na szczęście w niektórych miejscach jest wypisana dokładnie energia pików, ale można się zastanawiać czy były podstawy dla takiej dokładności. Trudno zrozumieć na czym polega różnica pomiędzy wyliczoną energią przejścia w studni 3 nm, zaobserwowaną (niemal taką samą) a czymś co jest nazwane swobodnym ekscytonem studni 3 nm, ale spektralnie jest bardzo oddalone. Czy to co wyliczamy nie jest przypadkiem ekscytonem swobodnym? Do tej pory nie było żadnych sugestii, że przejścia w studni nie pochodzą od ekscytonów swobodnych. Jak związanie w przypadku innych ekscytonów zostało zatem uwzględnione w rachunkach?

W podsumowaniu artykułu H2 napisano, że zaobserwowano oddziaływanie studni oddzielonych cienką barierą, co było jednym z celów artykułu „The probable coupling has been shown for the nanocolumns with asymmetric double quantum wells separated by narrow 3 nm barrier.”, ale w tekście trudno znaleźć argumenty które to wspierają, z pewnością nie ma nic napisanego wprost. Przeciwnie, analizując samemu widma łatwiej dojść do wniosku, że linie spektralne są zbyt szerokie, żeby analizować tak wysublimowane efekty jak oddziaływanie studni.

Ostatni artykuł o studniach ZnO na krzemie to [H8] M.A. Pietrzyk, E. Płaczek-Popko, K.M. Paradowska, E. Zielony, M. Stachowicz, A. Reszka, A. Kozanecki, *Optoelectronic properties of ZnO/ZnMgO multiple quantum wells in ZnMgO nanocolumns grown on Si (111)*, J. Alloys Compd. 717, 41-47 (2017). W artykule tym występują wielostudnie. Artykuł jest napisany lepiej niż poprzednie, ale brakuje mu referencji i też brakuje struktury próbek - np. o istnieniu warstwy przykrywki dowiadujemy się przypadkowo przy omawianiu któregoś już wykresu, a jej grubości nie znajdziemy nigdzie. Na początku możemy mieć wrażenie, że będzie kilka próbek („We have grown a series of ZnO/ZnMgO MQWs with various well and barrier widths” , żeby po przejrzeniu artykułu dojść do wniosku, że są tylko dwie próbki i że nie da się ich porównać, bo różnią się dwoma parametrami – mają zarówno różne szerokości studni jak i różne szerokości barier pomiędzy studniami. Czyli znów eksperyment został źle zaprojektowany.

Interpretacja wyników obliczeń poziomów jest raczej dziwna. Co ma znaczyć np. wyliczenie w symulacji energii bariery (Zn,Mg)O? Przecież to nie wynika z niczego poza założoną koncentracją Mg. Próbki są nazwane jako szeroka i wąska bariera, ale nie to różnicuje energie emisji, które przecież głównie zależą od szerokości studni, a ta informacja nie jest podana w tabelce. Otrzymanie wyższych energii niż w rachunkach jest tłumaczone możliwym

oddziaływaniem studni z sąsiednimi, a ten efekt działa tylko w jedną stronę – obniża energię. Dużym mankamentem artykułu są niskiej jakości rysunki. Grafika jest rozmazana, ledwo można odczytać literki. Podpisy znów nie wskazują która próbka jest prezentowana na rysunku. Fig. 1 ma skalę logarymiczną, a niemal identyczne dane na Fig. 4 mają już skalę liniową. Wielki Fig. 3 z niewielką ilością danych mógłby być spokojnie insertem do Fig. 1, którego dotyczy. Wszystkie widma luminescencyjne, choć pokazują zasadniczo te same zjawiska mają różne zakresy energii: 3.0 – 3.7 eV; potem 2.0 – 4.0 eV; potem 3.2 – 3.9 eV; na koniec 3.1 – 3.9 eV. Jak mamy porównywać te widma? Generalnie piki spektralne są bardzo szerokie i nie pozwalają na szczegółową analizę, różnice pomiędzy dwiema próbkami dają się sprowadzić do szerokości studni. Z części technologiczno-spektroskopowej nie wynika nic więcej niż z poprzednich artykułów H4 i H2. Zdjęć SEM nanokolumn ze studniami nadal brakuje.

Równoległe z badaniami studni kwantowych w nanokolumnach na krzemie były prowadzone badania studni kwantowych w strukturach planarnych i na innych podłożach. W szczególności ciekawa jest praca na szafirze *r*-plane, [H3] M.A. Pietrzyk, M. Stachowicz, D. Jarosz, R. Minikayev, M. Zielinski, P. Dłuzewski, A. Kozanecki, *Properties of ZnO/ZnMgO nanostructures grown on r-plane Al₂O₃ substrates by molecular beam epitaxy*, J. Alloys Compd. 650 256-261 (2015). Pokazano w tej pracy, że bez zmiany temperatury wzrostu (Zn,Mg)O można przejść od wzrostu kolumn do wzrostu planarnego jedynie dodając niskotemperaturowy bufor ZnO. Dalej pokazano, że wielostudnie w obu rodzajach struktur są bardzo podobne, choć linie spektralne w strukturach planarnych wychodzą znacznie węższe. Podano wiele szczegółów technicznych i przygotowane obrazki są wysokiej jakości, choć też mają różne skale (logarymiczne/liniowe), różny zakres energii, też nie podano pod wykresami jakich one dotyczą próbek i tylko żmudne przeszukiwanie tekstu artykułu pomaga w częściowym rozstrzygnięciu problemu. Aspekt nowości jest omówiony dosyć luźno, a powstało trochę prac o podobnych strukturach, ale niewątpliwie wysoka jakość optyczna prezentowanych struktur jest konkurencyjna w stosunku do innych publikacji. Szkoda, że w autoreferacie ta zasadniczo niekwestionowalna praca nie została istotnie wyeksponowana, a co gorsza została pomieszana z pracą [H8].

Kontynuacją pracy [H3] jest praca [H5] M. A. Pietrzyk, M. Stachowicz, P. Dłuzewski, A. Wierzbicka, A. Kozanecki, *Self-organized ZnMgO nanocolumns with ZnO/ZnMgO quantum wells on c-plane Al₂O₃ substrates by MBE: growth conditions and properties*, J. Alloys Compd. 737, 748-751 (2018). W pracy tej wyhodowano na szafirze polarne studnie kwantowe ZnO w nanokolumnach i otrzymano wyraźnie rozdzielone piki studni o szerokości 4 nm i 1.5 nm. Co ciekawe, przeszkodą nie jest tu nawet prawdziwie nanometryczny rozmiar nanokolumn ani fakt, że studnie kwantowe nie są w takiej strukturze prawdziwie płaskie. Na koniec studnie polarne są porównane na jednym wykresie z wcześniej wyhodowanymi studniami niepolarnymi o tej samej szerokości i widać przesunięcia pików zależne od szerokości studni, przynajmniej jakościowo zgodne z oczekiwaniami wynikającymi z wbudowanego pola elektrycznego. Można tylko żałować, że próbki hodowane na różnych podłożach i pokazane na Fig. 6 nie są w pełni porównywalne – mają różną liczbę studni i jedne są planarne a inne w nanokolumnach. Widać więc, że nie jest to wynik zaplanowanego eksperymentu technologicznego.

Przy okazji prezentacji nanodrutów o dość regularnych kształtach dyskutowana jest przewaga hodowania ich bez użycia katalizatora ze złota i cytowana jest praca, w której porównano struktury hodowane z katalizatorem i bez niego. Praca ta nie jednak nie rozstrzyga który sposób jest lepszy, bo w obu wypadkach obserwowane są silne i wąskie linie ekscytonowe, jedynie luminescencja defektowa była trochę mocniejsza w próbce z katalizatorem. A efekt chyba nie jest bardzo istotny, skoro w pracach habilitant nawet nie pokazuje zazwyczaj odpowiedniego zakresu spektralnego na widmach PL. Zatem argument przeciwko katalizatorowi nie jest bardzo mocny.

Omawiane do tej pory prace ze studniami kwantowymi w nanokolumnach miały wprawdzie rozdzielone piki od różnych studni, ale ich szerokość spektralna nie dawała nadziei na obserwację subtelnych efektów oddziaływań pomiędzy studniami. Inaczej ma się sytuacja ze studniami w strukturach planarnych, szczególnie niepolarnych, np. w pracy [H3], gdzie linie są bardzo wąskie, ale akurat studnie były na tyle daleko, że nie było sensu rozważać oddziaływania. Logicznym było zatem przygotować struktury z podwójnymi studniami, ale tym razem w formie planarnej, niepolarnej i na podłożach dających dostęp do najwyższej jakości, czyli ZnO. Efekt tego eksperymentu został opisany w pracy [H9] M. Stachowicz, M.A. Pietrzyk, J.M. Sajkowski, E. Przezdziecka, H. Teisseyre, B. Witkowski, E. Alves, A. Kozanecki, *Asymmetric ZnO/ZnMgO double quantum well structures grown on m-plane ZnO substrates by MBE*, J. Lumin. 186, 262-267 (2017). Próbki są ewidentnie bardzo wysokiej jakości, linie są ostre, ich energie zgadzają się z rachunkami, oddziaływanie pomiędzy studniami jest obserwowane jako transfer energii pomiędzy niektórymi poziomami studni. Artykuł jest dobrze napisany, rysunki są wysokiej jakości, jest rysunek ze strukturą próbek i przy każdym rysunku wiadomo jaka próbka jest mierzona. Trzeba jednak zwrócić uwagę, że habilitant nie jest już tutaj autorem korespondencyjnym, a publikacja została przygotowana w zupełnie innym stylu niż poprzednie, mimo, że niewątpliwie bazuje na wynikach habilitanta.

Podobny, ale zawierający jeszcze więcej wyników eksperymentalnych i teoretycznych jest artykuł o podwójnych studniach napisany z punktu widzenia teorii, [H10] J. Andrzejewski, M. A. Pietrzyk, D. Jarosz, A. Kozanecki, *Optical measurements and theoretical modelling of excitons in double ZnO/ZnMgO quantum wells in an internal electric field*, Materials, 14, 7222 (2021). Celem tego artykułu było opisanie ekscytonów skośnych przestrzennie, czyli takich w których różne nośniki pochodzą z różnych studni kwantowych oddzielonych od siebie cienkimi barierami. Wyniki potwierdzające obserwację takich skośnych ekscytonów są przekonujące i na światowym poziomie, otwierające możliwość wielu innych zaawansowanych eksperymentów, co warto było wspomnieć w autoreferacie. Artykuł jest właściwie pozbawiony tych wszystkich technicznych wad, które występowały w innych artykułach cyklu, także w części eksperymentalnej, ale habilitant też nie jest już tutaj autorem korespondencyjnym, choć miał ewidentnie duży wkład do pracy.

Podsumowując cykl można wskazać 3 artykuły poprawne [H3, H9, H10] – tzn dobrze napisane, na podstawie dobrze zaplanowanych eksperymentów, gdzie porównywane są wyniki na porównywalnych próbkach, czyli różniących się jedynie jednym czynnikiem. Z artykułów

tych płynie wiele znaczących wniosków dla fizyki nanostruktur półprzewodników szerokoprzerwowych, a przedstawione próbki z pewnością warto dalej badać różnymi coraz bardziej zaawansowanymi technikami. Pozostałe 7 artykułów zawiera wady utrudniające wyciąganie wniosków, w większości artykuły te napisane są niestarannie, brakuje w nich różnego rodzaju pomiarów lub przedstawionych toków rozumowania, co powoduje wątpliwości przy czytaniu wniosków. W wielu przypadkach brakuje podstawowych informacji, a próbki zazwyczaj różnią się kilkoma czynnikami, więc trudno jest je porównywać. Z próbek na próbkę zmieniane są parametry wzrostu bez wyjaśnienia, co robi wrażenie arbitralności albo ukrywania dodatkowych badań które były potrzebne dla ustalenia warunków wzrostu. Do tego szerokość spektralna linii próbek hodowanych na krzemie, choć pozwala zaobserwować studnie kwantowe, to jednak nie pozwala na bardziej zaawansowane badania i w związku z tym wartość kontynuacji zaprezentowanych tam badań nie jest oczywista. Wiele z wymienionych wyżej słabości można było wyjaśnić lub naprawić pisząc autoreferat, ale nie wykorzystano tej okazji. Autoreferat jest po prostu zapisem tego co jest w artykułach, wraz z przepisaniem słabych punktów artykułów. Nie wykorzystano też szansy na przedstawienie w autoreferacie strategii naukowej, wskazanie rangi dokonanych obserwacji, wytłumaczenie pytań badawczych, które skłoniły habilitanta do podjęcia badań i tych które pojawiły się w trakcie. W związku z tym ani samo osiągnięcie ani autoreferat nie udokumentowały umiejętności habilitanta potrzebnych do odpowiedzialnej opieki nad doktorantami i do wykonywania recenzji doktoratów oraz habilitacji.

Pozostały dorobek naukowy habilitanta, niezwiązany z cyklem habilitacyjnym, jest dość bogaty (ponad 40 artykułów) i zróżnicowany. Dorobek ten dotyczy fotoemisyjnych badań pasm elektronowych, badań zmierzających w kierunku domieszkowania ZnO na typ p i budowy diod p-n, a także technologicznych badań dotyczących MgO i CdO. W wielu artykułach habilitant jest pierwszym autorem i w wielu innych miał ewidentnie duży udział. W różnych artykułach widać współpracę z różnymi naukowcami, z różnych dziedzin. Habilitant ma także przyznane patenty i zgłoszenie patentowe.

Prace habilitanta są cytowane odpowiednio do etapu kariery, całkowita liczba cytowań wynosi 285 (wg. Scopus, $h = 11$), po odjęciu autocytowań habilitanta 198, a po odjęciu autocytowań współautorów 137, czyli nadal rozsądnie dużo. Habilitant miał okazję wygłaszać referaty na konferencjach międzynarodowych a także na seminariach w różnych polskich instytucjach. Dużym osiągnięciem habilitanta było kierowanie grantem NCN Sonata związanym z tematem habilitacji.

Habilitant nie odbył klasycznego stażu podoktorskiego i nie ma publikacji z zagranicznymi afiliacjami, nie opisał też szerzej w autoreferacie badań prowadzonych za granicą, wygłaszanych tam seminariów, zdobytych funduszy na badania itp. Wiemy jedynie, że wielokrotnie wyjeżdżał za granicę na kilkutygodniowe pomiary w celu przeprowadzenia badań fotoemisyjnych i ma z tych badań liczne publikacje, w większości związane z doktoratem, ale jest też trochę późniejszych. Można więc powiedzieć, że w pewien sposób warunek prowadzenia badań w różnych instytucjach jest spełniony, choć z pewnością nie z nadatkiem i nadal przynajmniej roczny wyjazd na badania zagranicą byłby nie tylko punktem w CV, ale i ogromnym merytorycznym wsparciem kariery naukowej.

Na podstawie przedstawionych dokumentów niewiele wiemy o działalności habilitanta na polu dydaktyki, popularyzacji nauki, opieki nad studentami i młodszymi współpracownikami.

Podsumowując, dr Mieczysław Pietrzyk przedstawił życiorys naukowy, który spełnia wymagania stawiane habilitantom. Przedstawił także osiągnięcie habilitacyjne, „*Studnie kwantowe ZnO w nanosłupkach i strukturach planarnych Zn(Mg,Cd)O otrzymywane na wybranych podłożach*”, które w sensie ilościowym (10 artykułów opublikowanych w czasopismach międzynarodowych, w tym 8 jako pierwszy autor) jest odpowiednie do rozważania w przewodzie habilitacyjnym związanym z fizyką materii skondensowanej. **Jednak ze względu na niską jakość większości artykułów przedstawionych w cyklu habilitacyjnym, oceniam, że przedstawione osiągnięcie nie stanowi znacznego wkładu w rozwój nauk fizycznych. W związku z tym rekomenduję podjęcie uchwały o nienadawaniu stopnia doktora habilitowanego.**



Wojciech Pacuski

