

Poznań, 15.09.2023 r.

dr hab. inż. Piotr Kuświk prof. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Nowak
pt. „Wytwarzanie i charakteryzacja struktur na bazie tlenku cynku do zastosowań
w elektronice”**

Rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Nowak dotyczy wytwarzania i charakteryzacji tlenku cynku. Właściwości fizyko-chemiczne tego materiału i możliwość szerokiego zakresu ich modyfikacji powodują, że jest on wykorzystywany w przemyśle od wielu lat. Jest on również materiałem tanim, gdyż składa się z pierwiastków powszechnie występujących na ziemi. Dlatego, w ostatnich latach, w wielu ośrodkach badawczych prowadzone są badania związane z możliwościami aplikacyjnymi tego związku. W ten nurt wpisują się badania Doktorantki, których celem było określenie struktury, właściwości chemicznych, optycznych i elektrycznych warstw ZnO wykonanych metodą zol-żel i ich porównanie z właściwościami materiałów litych wykonanych metodą Bridgmana. Badania zaprezentowane w rozprawie zostały wykonane na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej w Zakładzie Spektroskopii Optycznej. Promotorem pracy jest dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP.

Rozprawa doktorska składa się z czterech rozdziałów: wprowadzenia, metodyki pracy, badań i ich analizy oraz podsumowania. Zawiera również spis rysunków i tabel oraz obszerną bibliografię obejmującą 275 pozycji.

W rozdziale pierwszym czytelnik zostaje wprowadzony w zagadnienia związane z właściwościami ZnO i jego zastosowaniami w elektronice. Bardzo szczegółowo opisane są jego właściwości strukturalne, optyczne i elektryczne. Zawarte są w nim również informacje przybliżające czytelnika do zagadnień związanych z występującymi defektami oraz domieszkami i ich wpływem na właściwości ZnO. W tej części pracy dowiadujemy się również o sposobach wytwarzania ZnO w postaci litej jak i warstw. Rozdział ten napisany jest bardzo klarownie i stanowi bardzo dobry wstęp do zagadnień opisanych w dalszych częściach rozprawy. Z racji roli recenzenta, muszę zwrócić uwagę na drobne potknięcia edytorskie, np. w części dotyczącej nanoszenia warstw metodą rozpylania magnetronowego Autorka wskazuje, że „Proces polega na nanoszeniu na powierzchni filmu zbudowanego z rozpylonych w polu magnetycznym jonów pochodzących z powierzchni targetu” oraz „Napylenie plazmowe DC i RF jest powszechnie stosowane i połączone z polaryzacyjnym polem magnetycznym, które pozwala na kontrolę energii kinetycznej rozpylanych cząstek”. Pierwsze zdanie jest mało precyzyjne, gdyż proces nanoszenia polega na wybiciu z targetu głównie atomów i małych agregatów atomowych, które osadzają się na podłożu tworząc warstwę. Na podstawie drugiego zdania, mimo, że nie jest poprawne gramatycznie, można wywnioskować, że pole magnetyczne pozwala kontrolować energię kinetyczną atomów, co nie jest prawdą. Pole magnetyczne stosowane podczas rozpylania magnetronowego, służy do wzmocnienia efektywności procesu jonizacji, gdyż prowadzi do uwięzienia elektronów jonizujących gaz blisko powierzchni rozpylanego materiału. Pomimo tych niedoskonałości uważam, że rozdział ten jest napisany dobrze i może być wykorzystany

w celach dydaktycznych. To przekonuje mnie, że mgr inż. Ewelina Nowak posiada szeroka wiedzę teoretyczna w zakresie właściwości ZnO zarówno w postaci litej jak i cienkich warstw.

Rozdział drugi jest krótki i poświęcony metodom badawczym stosowanym w rozprawie. W pierwszej jego części opisana jest metoda hodowli kryształów objętościowych, z szerszym opisem metody Bridgmana, gdyż kryształy wychodowane tą techniką przez grupę Detleva Schulza z Instytutu Hodowli Kryształów (IKZ) w Berlinie (Niemcy) były badane w rozprawie. Opisano również metodę wytwarzania warstw metoda zol-żel. Szczegółowo zostały przedstawione poszczególne kroki procesu, zwracając uwagę na jego kluczowe elementy (np. odpowiedni dobór odczynników, które determinują dynamikę reakcji). Doktorantka zwraca też uwagę na ważne elementy procesu w kontekście wytwarzania cienkich warstw (np. lotność rozpuszczalnika i odpowiednie napięcie powierzchniowe pomiędzy roztworem i podłożem). W końcowej części opisu metody zol-żel zostały omówione odczynniki jakie były stosowane do wytworzenia badanych warstw. W kolejnej części rozdziału wymienione zostały techniki i przyrządy pomiarowe do badania topografii, składu chemicznego, struktury, właściwości optycznych i scyntylacyjnych. Szkoda, że w tej części rozprawy nie pojawił się szerszy opisy stosowanych technik.

W bardzo obszernym rozdziale trzecim (98 stron) opisane zostały wyniki badań uzyskane przez mgr inż. Ewelinę Nowak. W tym rozdziale można wyróżnić trzy części. Pierwsza skupia się na analizie właściwości kryształów objętościowych ZnO wychodowanych metodą Bridgmana. Wykazano, że mają one strukturę wurcytu o dominującej orientacji (0001), a parametr c/a , który opisuje jakość i anizotropię kryształów heksagonalnych (dla idealnej ciasno upakowanej sieci wynosi on 1,633), jest większy niż w przypadku kryształu referencyjnego ZnO hodowanego metodą hydrotermalną. To wskazuje, że badane kryształy mają mniejszą kompresję atomów wzdłuż osi c . Ponadto w widmach ramanowskich pojawiał się mod B_1 , który dla idealnej struktury krystalograficznej nie jest aktywny. Jego obecność powiązано z obecnością defektów bądź domieszek, które zaburzają symetrię translacyjną. Z przeprowadzonych badań ramanowskich w funkcji temperatury wykazano, że w zakresie temperatur 30-600°C kryształy charakteryzują się niskim czasem życia fononów, poniżej (1 ps) i założono, że wynika on z mechanizmu związanego z rozpadem na dwa fonony. Analizując właściwości optyczne kryształów objętościowych ZnO wykazano, że posiada on relatywnie wąską przerwę energetyczną (3,1 eV), która znacząco odbiega od oczekiwanej wartości (3,44 eV). Możliwe powody tej rozbieżności zostały przedyskutowane przez Doktorantkę, która wskazuje, że mogą one wynikać z obecności defektów w strukturze (np. międzywęzłowego Zn), które wpływają na generowanie dodatkowego poziomu energetycznego i tym samym zmieniają krzywą absorpcji. Wpływ tych defektów zauważono również w badaniach ramanowskich oraz fotoluminescencji.

W kolejnej części trzeciego rozdziału przedstawione są badania dotyczące niedomieszkowanego ZnO wytwarzanego metodą zol-żel. W tej części rozprawy mgr inż. Ewelina Nowak skupiła się na doborze odpowiednich odczynników reakcji: prekursora, rozpuszczalnika i substancji stabilizujących. W przypadku doboru prekursora szukano takiego reagenta, który byłby stosunkowo tani i nie tworzył niepożądanych produktów reakcji, a byłby łatwy w syntezie. Dlatego jako prekursor wybrano octan cynku $Zn(CH_3COO)_2$ (na stronie 69 Doktorantka niewłaściwie zapisała wzór chemiczny tego związku). Przy wyborze rozpuszczalnika uwzględniono czas formowania wiązań, punkt wrzenia i napięcie powierzchniowe z podłożem. Na podstawie tych kryteriów do badań wybrano dwa rozpuszczalniki 2-metoksyetanolu (podłoże szafirowe) oraz etanolu (podłoże szklane), do których dodano monoetanoloaminę w stosunku masowym do rozpuszczalnika 0,1. Niestety nie jest dla mnie jasne, dlaczego nie wykonano próbek dla obu rozpuszczalników naniesionych na tych samych

podłożach. Takie porównanie pozwoliło by wyjaśnić wpływ rozpuszczalnika i podłoża niezależnie na właściwości ZnO.

W kolejnej części tego rozdziału wiele uwagi poświęcono charakteryzacji warstw z różnymi substancjami stabilizującymi. Pozwalają one np. na zwiększenie rozpuszczalności prekursora, ułatwienie formowania kompleksów, stabilizację fazy zol podczas tworzenia cienkich warstw. W pracy skupiono się na dwóch aminoalkoholach – monoetanolaminę (MEA) i dietanolaminę (DEA) o stężeniach molowych 5 i 10% względem rozpuszczalnika, którym był 2-metoksyetanol. Autorka rozprawy wspomina o badaniach warstw wykonanych na trzech typach podłoża krystalicznych wymieniając podłoże krzemowe. Jak wiadomo powierzchnia krzemu ulega naturalnemu utlenianiu tworząc amorficzny tlenek krzemu. Czy w związku z tym stosowano jakieś procedury pozwalające na nanoszenie warstw ZnO na krystaliczną powierzchnię Si?

Charakteryzacja uzyskanych warstw nanoszonych na podłoże Al_2O_3 , Si i SiO_2 obejmowała badania mikroskopem optycznym, skaningowym mikroskopem elektronowym, ramanowskie, absorpcyjne UV-VIS. W pierwszej części Doktorantka omawia zmiany morfologii próbek na podstawie wykonanych zdjęć z mikroskopu optycznego i SEM. Fragment ten nie jest do końca zrozumiały, co wynika z błędnych podpisów pod rysunkami (Rys. 3.13, Rys. 3.14) i słabej jakości wydruku zdjęć z mikroskopu optycznego (w wersji elektronicznej jest nieco lepiej, choć nadal trudno je analizować). Omawiając wyniki z mikroskopu optycznego Doktorantka zwraca uwagę na wielkość ziaren, natomiast ze zdjęć SEM określa rozmiar krystalitów. Taki podział nie jest dla mnie jasny, gdyż te dwie definicje stosowane są zwykle zamiennie, a określone wielkości są zupełnie inne. Nie pokazano również pełnych wyników dla próbek nanoszonych na kwarc. Pojawiają się jedynie dwa zdjęcia z mikroskopu optycznego (Rys. 3.14), ale z ich podpisu nie wynika, dla jakie substancje stabilizujące i przy jakim stężeniu były stosowane w trakcie wytwarzania warstw. W opisie omawianych wyników pojawia się zdanie *”Warstwy, do których osadzenia wykorzystany został roztwór z DEA są jednorodnie pokryte warstwą o małej ziarnistości z niewyraźnie zarysowaną granicą ziaren”*, z którego można wywnioskować, że warstwy ZnO pokryte były dodatkową warstwą. Czy tak w rzeczywistości było? W mojej ocenie, w tej części zabrakło wnikliwego porównania rezultatów uzyskanych dla różnych podłoży i wyciągnięcia wniosków dlaczego tak jest.

W kolejnej części rozdziału trzeciego omówione zostały zmiany właściwości spektralnych w zależności od stabilizatora. Zauważono, że zastosowanie DEA spowodowało pojawienie się faz oraz modów wibracyjnych związanych z lokalnymi zanieczyszczeniami. Na tej podstawie Doktorantka postuluje, że w przypadku tego stabilizatora niezbędne jest zastosowanie wysokich temperatur do dekompozycji odczynników reakcji. Zarejestrowano również, że dla MEA pasma charakterystyczne absorpcji UV-VIS i luminescencji są przesunięte w stronę niższych energii względem DEA.

Następnie przeprowadzono obszernie badania dotyczące wpływu wygrzewania warstw ZnO opartego o DEA i 2-metoksyetanol na podłożu szklanym, a celem tych badań było określenie wpływu tego procesu na właściwości chemiczne, strukturalne i optoelektryczne. Nie jest dla mnie jasne dlaczego wybrano podłoża szklane, skoro wcześniej ten rodzaj podłoża nie był testowany. Pomimo iż w podsumowaniu Autorka twierdzi, że próbki wygrzewane porównane zostały z niewygrzewanymi, większość wyników skupia się jedynie na różnicach obserwowanych w wyniku zmian temperatury lub czasu wygrzewania. Do najważniejszych wniosków z tej części można zaliczyć stwierdzenie, że próbki wygrzane w 230 °C i 300 °C wykazywały amorficzną strukturę z silną luminescencją w obszarze widzialnym. Powiązano to z obecnością wakansów cynkowych lub przejść charakterystycznych dla chelatów aminowo-cynkowych.

W przypadku próbki wygrzewanej w 400°C zaobserwowano obecność wakansów tlenowych, oraz zwiększoną zawartość Zn. Ponadto wygrzewanie w atmosferze bogatej w tlen w wysokiej temperaturze spowodowało wypełnienie wakansów tlenowych, oraz pojawienie się wakansów cynkowych, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury wzrosła zawartość tlenu. Swoje wnioski Doktorantka oparła na wynikach uzyskanych z XPS. Przy takiej analizie należy być bardzo ostrożnym, gdyż informacja zbierana jest tylko z powierzchni badanego materiału. Jeżeli badany materiał znajdował się w warunkach atmosferycznych naturalne jest pojawienie się węgla i tlenu w widmach XPS. W związku z tym należy zadać pytanie czy próbki były specjalnie przygotowywane do pomiarów XPS i jak zadbane, aby zaadsorbowane gazy nie zaburzały analizy.

W kolejnym etapie badano warstwy ZnO wytworzone na podłożu krystalicznym (Al_2O_3), które zostały wygrzane w atmosferze tlenu oraz w wyższych temperaturach niż w przypadku podłoża szklanego. Autorka twierdzi, że te próbki były grubsze (niestety nie znamy grubości warstw na podłożu szklanym), co umożliwiło detekcję dyfuzji atomów pomiędzy podłożem a warstwą. W tekście można znaleźć informację, że grubość warstw oszacowano z pomiarów mikroskopem optycznym. Niestety w rozprawie nie znajdują się szczegóły dotyczące metody wyznaczania grubości. Liczę, że Doktorantka wyjaśni to podczas obrony. W tak wygrzanych warstwach zaobserwowano wzrost podstawień tlenu w miejsca Zn wraz ze wzrostem temperatury. Na podstawie tych wyników oraz uzyskanych dla warstw naniesionych na szkło i wygrzewanych w niższych temperaturach zaproponowano wspólny opis mechanizmu ewolucji defektów tlenowych i cynkowych w funkcji temperatury. Pojawia się zatem pytanie czy na uzyskane wnioski miał wpływ fakt, że proces wygrzewania w wysokich temperaturach przeprowadzony był dla warstw nanoszonych na innym podłożu oraz w innych warunkach (atmosfera tlenu)?

W ostatniej części rozdziału trzeciego przeprowadzono analizę wpływu domieszkowania Cu warstw ZnO. Ten typ domieszki został wybrany ze względu na swoją niską toksyczność, dostępność, promień jonowy, a także dlatego iż, jest często stosowany w domieszkowaniu półprzewodników w grupie II-IV. W badanych XRD zaobserwowano pojawienie się dodatkowej metastabilnej kubicznej fazy ZnO i CuO, a wraz ze wzrostem stężenia domieszki Cu nie zaobserwowano zmian parametrów sieciowych. Ten wynik nie koreluje z wynikami omawianymi przy okazji dyskusji danych pokazanych w Tabeli 3.16, dla których sugeruje się, że większy promień jonowy Cu powoduje rozszerzenie sieci. W dalszej części przedyskutowano możliwy wpływ obecności fazy kubicznej na właściwości optyczne wskazując, że pojawienie się dodatkowego pasma fotoluminescencji tuż obok pików od emisji w pobliżu krawędzi pasma pochodzi od tej fazy.

Zasadnicza część rozprawy kończy się obszernym podsumowaniem, zawierającym konkluzje o najważniejszych wynikach. Zwięźle i precyzyjnie zostały przedstawione wnioski z poszczególnych podrozdziałów. Doktorantka również wskazuje, na swoje największe osiągnięcia i je argumentuje. Dotyczą one w szczególności możliwości stosowania badanych materiałów w ultra-szybkich układach elektronicznych bądź w urządzeniach emitujących światło. A zatem są to badania ważne z punktu widzenia nowych i kluczowych zastosowań, co powoduje że zagadnienia poruszane w rozprawie są w kręgu zainteresowania świata naukowego.

W rozprawie jest niewiele błędów edytorskich i interpunkcyjnych, jak na dokument zawierający 193 strony maszynopisu. Pojawiają się też sporadyczne błędy w spisie literatury, w którym zastosowano niejednolity sposób cytowania prac. Rozprawę czyta się płynnie, jest napisana zrozumiałym językiem. Tabele i rysunki przygotowane są starannie, z drobnymi wyjątkami, o których wcześniej wspominałem. Pomimo wymienionych drobnych niedoskonałości rozprawy, uważam, że zawiera ona bardzo cenne i wartościowe wyniki, a cel rozprawy został osiągnięty. Warto również

podkreślić, że Doktorantka zastosowała szereg różnorodnych metod, poczynając od wytworzenia warstw, poprzez pomiary strukturalne i składu, kończąc na pomiarach optycznych. W rozprawie zabrakło jedynie uwypuklenia, które z prezentowanych metod i analiz Doktorantka realizowała samodzielnie. Niemniej jednak, ten szeroki zakres metodyki badawczej i umiejętność analizy uzyskanych wyników pokazały, że jest ona doskonale przygotowana do samodzielnej pracy badawczej.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Nowak pt. „Wytwarzanie i charakteryzacja struktur na bazie tlenku cynku do zastosowań w elektronice” dotyczy właściwości tlenku cynku i metod jego wytwarzania, a badania zaprezentowane w rozprawie wnoszą istotny wkład w rozwój półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną. Uzyskane wyniki są istotne z punktu widzenia urządzeń bazujących na ZnO oraz przybliżają nas do opracowania taniej metody wytwarzania tego materiału do zastosowań w elektronice. Biorąc pod uwagę przytoczoną wcześniej ocenę poszczególnych części rozprawy, stwierdzam, że spełnione są wymagania ustawowe stawiane kandydatom do stopnia doktora. W związku z tym wnioskuję o dopuszczanie mgr inż. Eweliny Nowak do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa i wnoszę o wyróżnianie rozprawy.