

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz
Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów
Politechnika Wroclawska
50-370 Wrocław
Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Wrocław, 7.09.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Eweliny Nowak pt.: „Wytwarzanie i charakteryzacja struktur na bazie tlenków cynku do zastosowań w elektronice”, wykonana dla Rady Dziedziny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej na podstawie uchwały w wym. Rady i pisma Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej dr hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP z dnia 11.07.2023 r.

Autor rozprawy: mgr inż. Ewelina Nowak
Promotor rozprawy: dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP

Tlenek cynku (ZnO) jest materiałem będącym przedmiotem intensywnych badań ze względu na swoje ciekawe właściwości biologiczne, chemiczne, elektryczne i optyczne. ZnO jest półprzewodnikiem o szerokiej przerwie wzbronionej. Jego właściwości fizyczne, takie jak silna luminescencja w zakresie widzialnym, dobre przewodnictwo cieplne oraz właściwości piezoelektryczne powodują, że jest on uznawany za jeden z przyszłościowych materiałów półprzewodnikowych. Tlenek cynku jest materiałem bio-kompatybilnym, występującym w przyrodzie i można go uzyskiwać różnymi metodami. Ostatnio tlenek cynku jest badany pod kątem nowych zastosowań elektronicznych takich jak: przezroczysta elektronika, ogniwa fotowoltaiczne nowej generacji, pamięci 3D, przetworniki czujników bio-chemicznych oraz czujników gazów. Jednak pełny potencjał ZnO i jego zastosowanie w elektronice są ograniczone głównie przez bardzo trudną kontrolę właściwości i przewodnictwa tego materiału, zależnych od techniki wytwarzania warstw i kryształów objętościowych. Do wytwarzania warstw ZnO wykorzystywane są m.in. techniki ALD, CVD, technika zol-żelowa oraz różne warianty rozpylania magnetronowego.

Mgr inż. Ewelina Nowak - Autorka rozprawy, postawiła sobie za cel zbadanie właściwości, wytwarzanych metodą zol-żelową warstw ZnO, oraz ich porównanie z właściwościami kryształów objętościowych wytwarzanych zmodyfikowaną metoda Bridgmana z zastosowaniem irydowych tygli. Procesy wytwarzania objętościowych kryształów ZnO były realizowane w IKZ w Berlinie. Ponadto mgr inż. Ewelina Nowak zbadała proces domieszkowania warstw ZnO na typ p przy użyciu miedzi.

Na podstawie obszernego przeglądu literaturowego, bazującego na 275 pozycjach, mgr inż. Ewelina Nowak prawidłowo zaplanowała i zrealizowała cykl prac eksperymentalnych i pomiarów.

Praca ma charakter doświadczalno-technologiczny. Ma ona duży element nowości, a jej tematyka jest aktualna i ważna dla badań stosowanych w obszarze inżynierii materiałów. Praca składa się z trzech głównych rozdziałów, podsumowania, bibliografii, spisu rysunków i spisu tabel. W rozdziale pierwszym przedstawiono motywację do podjęcia badań oraz omówiono właściwości optyczne, elektryczne i ferromagnetyczne półprzewodników z szeroką przerwą wzbronioną, których ZnO jest jednym z reprezentantów oraz przedstawiono obszary ich aplikacji. W dalszej części rozdziału szczegółowo omówiono właściwości tlenku cynku, zaprezentowano najpopularniejsze metody wytwarzania struktur na bazie ZnO oraz przeanalizowano wpływ procesu domieszkowania tlenku cynku na jego właściwości. W rozdziale drugim zaprezentowano przyjętą metodykę pracy obejmującą: wybór technologii wytwarzania, szczegółowe omówienie procesu wzrostu kryształów objętościowych i warstw ZnO oraz wybrane techniki badania topografii, mikrostruktury, składu chemicznego, właściwości optycznych i scyntylacyjnych wytwarzanych materiałów zastosowane w rozprawie. Rozdział trzeci zawiera prezentacje wyników zrealizowanych badań. Omówiono w nim wyniki badań strukturalnych objętościowych kryształów wytwarzanych zmodyfikowaną metodą Bridgmana oraz przeanalizowano ich właściwości optyczne. W dalszej części rozdziału szczegółowo przedstawiono opracowany proces wytwarzania warstw ZnO metodą zol-żel obejmujący: wybór substratów reakcji i prekursorów, dobór rozpuszczalnika, analizę wpływu rodzaju substancji stabilizujących i ich stężenia na przebieg procesu i właściwości wytwarzanych warstw. Przeprowadzono charakteryzację wizualną warstw ZnO osadzanych na podłożach krzemowych i szafirze oraz analizę widm Ramana osadzanych na różnych podłożach. W kolejnej części rozdziału przeanalizowano wpływ stosowanego stabilizatora na właściwości osadzonej warstwy. W ostatniej części rozdziału przeprowadzono analizę wpływu temperatury procesu wygrzewania na właściwości strukturalne i optyczne warstw wytwarzanych techniką zol-żel

Podstawą prowadzonych prac badawczych było przeprowadzenie przez Autorkę rozprawy wszechstronnej analizy danych literaturowych z zakresu technologii wzrostu kryształów i warstw ZnO, ich właściwości oraz potencjalnych obszarów ich zastosowań. Na podkreślenie zasługuje obszerny i aktualny przegląd literaturowy, dotyczący tematyki prowadzonych badań. Autorka powołuje się na 275 prac źródłowych, z których tylko 43 zostało opublikowane przed rokiem 2000. Jednocześnie w przeglądzie literaturowym obecne są pozycje literaturowe opublikowane wiele lat temu, istotne z punktu widzenia technologii i właściwości ZnO. W wypadku 2 cytowanych prac mgr inż. Ewelina Nowak jest ich pierwszym autorem. Są to prace wieloautorskie, co jest całkowicie zrozumiałe w wypadku zaawansowanych prac technologicznych. Wnioski z analizy tych prac sformułowano w sposób jasny i przekonujący.

Dobór źródeł, sposób ich wykorzystania i prezentowania oraz umiejętność krytycznej analizy prezentowanych w nich wyników badań, potwierdzają bardzo dobrą wiedzę Autorki w dziedzinie prowadzonych badań. Jest to tym istotniejsze, że dostępne dane literaturowe, dotyczące warstw i kryształów tlenku cynku, chociaż bardzo obszerne, są często niepełne i rozbieżne. Wynika to głównie z faktu istotnego wpływu na właściwości ZnO czynników aparaturowo-technologicznych. Dodatkową trudność stanowi jednoznaczna ocena wpływu domieszki, miedzi, na właściwości warstw ZnO otrzymywanych różnymi technikami, w różnych warunkach procesu technologicznego. Analiza danych literaturowych posłużyła Autorce rozprawie do zaplanowania i realizacji, oryginalnych procesów technologicznych osadzania warstw ZnO i ZnO:Cu, uwzględniających specyfikę stosowanej metody zol-żel.

Mgr inż. Ewelina Nowak wykazała się również cenną umiejętnością współpracy z wiodącym, w zakresie wytwarzania objętościowych kryształów ZnO, zespołem z IKZ (Leibniz Institute for Crystal Growth, Berlin). Do charakteryzacji wytwarzanych warstw tlenku cynku Autorka zastosowała szereg zaawansowanych technik pomiarowych i obserwacyjnych takich jak: mikroskopia konfokalna, SEM, XPS, XRD, analiza widm foto- i fluorescencji, spektroskopia Ramana, spektroskopia absorbcyjna UV-VIS.

Wielowątkowość prowadzonych prac badawczych obejmujących: projektowanie procesów technologicznych wytwarzania warstw dwutlenku cynku wytwarzanych techniką zol-żel, właściwy dobór domieszki i jej koncentracji, prace technologiczne nad wygrzewaniem warstw oraz zbadanie ich parametrów pozwalają stwierdzić, że do rozwiązania zidentyfikowanych problemów badawczych zostały użyte właściwe metody badawcze.

Praca jest oryginalna, a prezentowane wyniki badań stanowią samodzielny i oryginalny dorobek Autorki.

Do najważniejszych jej osiągnięć można zaliczyć:

- zbadanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika i stabilizatora na właściwości spektralne warstw ZnO osadzanych techniką zol-żel,
- analiza wpływu procesu wygrzewania na przejścia fazowe oraz dynamikę zmian defektów sieci krystalicznej warstw ZnO, osadzanych metodą zol-żel, oraz ich korelacja z widmami luminescencji,
- zaobserwowanie pasożytniczej sub-fazy ZnAl_2O_4 powstającej między podłożem szafirowym i zol-żelową warstwą ZnO, wygrzewaną w atmosferze tlenowej w temperaturze 1000°C , która może ograniczyć wykorzystanie tego typu struktur do wytwarzania przyrządów ale też może zostać zastosowana w nowych konstrukcjach przyrządów.

– analiza wpływu miedzi, jako domieszki typu p, na właściwości spektralne warstw ZnO oraz zaobserwowanie powstawania kubicznej fazy ZnO i CuO w wygrzewanych warstwach ZnO o strukturze wurcytu z dużą, procentową, zawartością miedzi.

Opracowana przez Autorkę rozprawy technologia cienkich warstw ZnO i ZnO:Cu może znaleźć zastosowanie np. do wytwarzania przetworników czujników bio- chemicznych oraz czujników gazów. Prezentowane wyniki badań mają istotne znaczenie dla rozszerzenia stanu wiedzy dotyczącej technologii warstw ZnO i ZnO:Cu, techniką zol-żel, i stanowią istotny wkład w rozwój tej tematyki badawczej. O oryginalności i nowatorstwie prowadzonych badań świadczą 2 prace naukowe opublikowane w recenzowanych czasopismach, których mgr inż. Eweliny Nowak jest pierwszym współautorem.

Rozprawa napisana jest w sposób staranny, jasny i logiczny, poprawny pod względem językowym i stylistycznym. Układ rozprawy jest przejrzysty i nie budzi zastrzeżeń. Niewielkie zastrzeżenia można mieć do niektórych stosowanych określeń i nazewnictwa takich jak np.: „wyżarzanie po procesowe” (str. 87) - może lepiej byłoby użyć powszechnie stosowanego terminu: „wygrzewanie” czy zamiast użytego określenia „zgrubna ocena” użyć sformułowania „ogólna czy przybliżona ocena”. Ponadto w spisie literatury, poz. nr 166, brak jest autora pracy.

Recenzowana rozprawa dotyczy problematyki wytwarzania i charakteryzacji struktur na bazie tlenku cynku do zastosowań w elektronice. Ze względu na złożoność tego zagadnienia uważam, że rozprawa nie ma słabych stron i istotnych wad. Jednak, jeżeli jest to możliwe recenzent chciałby uzyskać bardziej szczegółowe informacje na temat wpływu atmosfery gazowej na właściwości wygrzewanych warstw ZnO oraz usystematyzowanie wpływu rodzaju stosowanego podłoża na właściwości warstw osadzanych techniką zol-żel przed i po procesie wygrzewania. Ponadto recenzent chciałby uzyskać informacje czy badano właściwości elektrycznych wytworzonych warstw ZnO i ZnO:Cu.

Prezentowana praca ma duże znaczenie poznawcze i praktyczne. Cienkie warstwy ZnO i ZnO:Cu mogą znaleźć zastosowanie praktyczne. Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę uważam za dobrą.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr inż. Eweliny Nowak i pozytywną ocenę Jej pracy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 20 lipca 2018 r (Dz. U. Nr Dz.U.2022.574, z późn. zm.) Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mgr inż. Ewelina Nowak spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora w Dziedzinie Naukowej Nauki

Ścisłe, w Dyscyplinie Inżynieria Materiałowa oraz wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przedstawionej pracy.

Wnioskuję też o wyróżnienie rozprawy.

Prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz