

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Piotra Kruszewskiego zatytułowanej:
„Bariery energetyczne w procesach zmiany stanu ładunkowego
półprzewodnikowych nanokropek kwantowych systemu InAs/GaAs”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Piotra Kruszewskiego jest pracą doświadczalną, poświęconą badaniom własności kropek kwantowych InAs w arsenku galu za pomocą spektroskopii głębokich poziomów DLTS, wysokorozdzielczej techniki Laplace DLTS, pomiarów fotoprądu, fotoluminescencji oraz pomiarów przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). Praca jest napisana w języku polskim, liczy 156 stron, składa się z pięciu rozdziałów, dwóch dodatków poświęconych schematom układów pomiarowych, spisu publikacji doktoranta oraz liczącego 92 pozycje spisu odnośników do literatury. Jak pisze we Wstępie mgr Kruszewski, celem jego rozprawy doktorskiej była charakteryzacja własności elektro-optycznych stanów związanych w kropkach kwantowych, w tym wyznaczenie energii wiązań nośników większościowych i mniejszościowych, a także weryfikacja danych literaturowych (zarówno wyników doświadczalnych jak i przewidywań teoretycznych) dotyczących zależności rozmiarów kropek kwantowych od liczby warstw InAs z których są wzrastane kropki kwantowe. Cel ten został w pełni osiągnięty. W ramach rozprawy doktorskiej mgr Kruszewski uzyskał szereg oryginalnych, interesujących wyników doświadczalnych, które poszerzają wiedzę na temat badanych zjawisk. Wyniki te zostały opublikowane w trzech czasopismach o zasięgu międzynarodowym z tzw. listy filadelfijskiej. Doktorant w wymienionych publikacjach jest pierwszym autorem.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej mgra Kruszewskiego uważam:

1. Zaproponowanie diagramu poziomów energetycznych kropek kwantowych InAs/GaAs dla jednego z rodzajów badanych materiałów.
2. Oszacowanie wartości energii blokady kulombowskiej w jednej z próbek.
3. Systematyczna analiza różnych mechanizmów emisji nośników większościowych i mniejszościowych z kropek kwantowych w funkcji temperatury, pola elektrycznego

(wytwarzanego za pomocą napięcia polaryzacyjnego) oraz liczby monowarstw InAs z którego są wzrastane kropki kwantowe.

W dalszej części recenzji szczegółowo omawiam poszczególne części pracy.

Rozdział 1 stanowi krótkie wprowadzenie w którym doktorant nakreślił główne cele rozprawy doktorskiej oraz zwięźle opisał układ pracy.

W Rozdziale 2 mgr Kruszewski przedstawił podstawowe własności badanych materiałów półprzewodnikowych. Zaczynając opis od głównych cech materiałów objętościowych InAs i GaAs, a następnie przechodząc do rozważań dotyczących heterostruktur półprzewodnikowych skupił uwagę na strukturach niskowymiarowych, a zwłaszcza kropkach kwantowych będących obiektem badań rozprawy doktorskiej. W tej części pracy doktorant nie ustrzegł się następujących drobnych nieścisłości:

1. str. 10: nie jest prawdą, że materiały III-V mogą występować w strukturze wurcytu, gdy krystalizacja zachodzi w warunkach braku równowagi termodynamicznej. Np. azotek galu jest uzyskiwany technikami równowagowymi.
2. na str. 15 doktorant pisze: "...na styku dwóch półprzewodników tworzy się bariera energetyczna, która zapobiega wnikaniu nośników z materiału o wąskiej przerwie energetycznej do materiału o szerszej przerwie wzbronionej". Jest to prawda dla heterostruktur I-ego rodzaju, a nie w ogólnym przypadku.

W Rozdziale 3 mgr Kruszewski opisał techniki eksperymentalne użyte w ramach rozprawy doktorskiej. Zwraca uwagę prosty i przejrzysty opis podstaw fizycznych metod pomiarowych uwzględniający zjawiska występujące w kropkach kwantowych. Uzupełnieniem tego rozdziału są Dodatek A i B w których doktorant opisał szczegóły techniczne układu pomiarowego DLTS, Laplace DLTS i fotoprądu. W tej części pracy zauważyłem bardzo drobne błędy językowe:

1. str. 32: zamiast: „...profilu koncentracji w $N_{CV}(x_d)$ funkcji temperatury...” powinno być: „...profilu koncentracji $N_{CV}(x_d)$ w funkcji temperatury...”.
2. na str. 45 zamiast: „...wkład do detektowanego sygnału.” proponowałbym: „...wkład do mierzonego sygnału”.
3. w podpisie pod rys. 17 (str. 46) zamiast sformułowania: „...i w razie braku pola...” proponowałbym „...w przypadku braku pola...”.

Najważniejszą częścią rozprawy doktorskiej jest Rozdział 4 w którym doktorant zawarł uzyskane wyniki doświadczalne oraz ich analizę teoretyczną (jakościową). Rozdział rozpoczyna się krótkim opisem użytych w pracy próbek. Próbki zostały wyhodowane na

Uniwersytecie w Manchesterze. Stanowią interesującą serię, w której trzy próbki są identycznie wytworzone z wyjątkiem grubości warstwy InAs, z której są wzrastane kropki kwantowe, natomiast dwie inne próbki różnią się oprócz grubości warstwy InAs również poziomem domieszkiowania.

Kolejny podrozdział (4.2) poświęcony jest wstępnej analizie własności próbek. Sposób prezentacji wyników w części pierwszej tego podrozdziału, dotyczącej analizy strukturalnej za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) jest dla mnie niezrozumiały. Z punktu widzenia zjawisk fizycznych badanych i analizowanych w rozprawie doktorskiej, informacja o rozmiarach kropek kwantowych, rozkładzie ich rozmiarów oraz gęstości kropek jest niezwykle istotna. Dlatego pomiary za pomocą AFMu są bardzo ważne. Można je było nawet uzupełnić o badania za pomocą mikroskopu elektronowego (jeśli doktorant dysponował odpowiednio dużymi próbkami, z których można odciąć kawałek do tego typu badań). Oczekiwałem zatem, że w tej części pracy zostaną przedstawione wyniki pomiarów uzyskane przy użyciu pomocą AFMu dla wszystkich próbek, np. za pomocą tabeli zawierającej rozmiary kropek i ich gęstość oraz histogramów przedstawiających rozkład rozmiarów kropek kwantowych. Tymczasem rozdział zawiera dane dla jednej próbki oraz ogólne stwierdzenie: „...Otrzymane wyniki wskazują, iż ze względu na spontaniczny charakter wzrostu nanokropek, kropki różnią się rozmiarami...”. W dalszej części pracy doktorant wielokrotnie powołuje się na wyniki pomiarów mikroskopem sił atomowych. Nie wiem zatem, czy pomiary mikroskopem sił atomowych zostały wykonane rzeczywiście na wszystkich próbkach i z niezrozumiałych dla mnie powodów nie zostały przedstawione w pracy, czy też wykonano je na tylko wybranej próbce/próbkach?

W podrozdziale 4.3 doktorant przedstawia wyniki pomiarów charakterystyk C-V dla dwóch próbek w funkcji temperatury oraz częstotliwości sygnału próbującego. W oparciu o te dane mgr Kruszewski wnioskuje, że w jednej z badanych próbek w niskich temperaturach obserwuje się zarówno emisję tunelową jak i termiczną, podczas gdy dla drugiej tylko emisję tunelową. Różnicę między próbkami doktorant wiąże z głębokością poziomów wzbudzonych w obu próbkach a więc z ich rozmiarami. Wynik ten jest interesujący. Szkoda jednak, że pomiary dotyczyły tylko dwóch próbek. Badania pozostałych próbek zawierających kropki kwantowe o innych średnich rozmiarach pozwoliłyby na głębszą analizę i weryfikację przedstawionego wniosku. Ponadto uważam, że rysunki 29, 30, 31 i 32 przedstawiające profil koncentracji nośników w warstwie zubożonej, powinny na osi OY mieć opis: koncentracja nośników $N_{CV}(\text{cm}^{-3})$ a nie profil koncentracji.

Podrozdział 4.4 poświęcony jest systematycznym badaniom fotoprądu dla całej serii próbek w funkcji temperatury i przykładanego napięcia zaporowego. Otrzymane wyniki są oryginalne i wartościowe. Szczególnie wysoko oceniam analizę procesów emisji termicznej elektronów oraz rekombinacji ekscytonów w kropkach kwantowych. W oparciu o pomiary fotoprądu uzupełnione o badania procesów emisji termicznej za pomocą wysokorozdzielczej techniki Laplace DLTS, doktorant pokazał, że pole elektryczne może wydajnie wspomagać emisję termiczną nośników ograniczając efektywność rekombinacji oraz wyznaczył zakres temperatur i napięć dla których dominuje proces emisji termicznej z kropek kwantowych. Oszacował również czas rekombinacji ekscytonów w kropkach w polu elektrycznym wytworzonym przez napięcie polaryzujące. Kolejnym interesującym wynikiem jest pokazanie korelacji zmian energii stanów związanych kropek kwantowych w funkcji temperatury z temperaturową zmianą przerwy energetycznej arsenku galu. Rezultat ten sugeruje, że tworzący barierę GaAs ma silniejszy wpływ na strukturę kropek kwantowych niż InAs z którego kropki są wytwarzane. Pomiary fotoprądu pokazały również, że zgodnie z raportowanymi w literaturze innymi wynikami oraz przewidywaniami teoretycznymi energie stanów związanych w kropkach maleją wraz z liczbą warstw InAs, co wiąże się z rozmiarami kropek. Do tej części pracy mam następujące drobne uwagi krytyczne:

1. W podpisach pod rysunkami (lub na rysunkach) 35, 36, 37, 38, 40, 43, 44 i 45 oraz w niektórych fragmentach pracy doktorant podaje szerokość szczelin monochromatora. Zamiast szerokości szczelin powinna być podana zdolność rozdzielcza (w takich samych jednostkach jakie są na osi OX).
2. W podpisie pod rys. 33 (str. 76) sformułowanie: „Przykładowe widma absorpcji światła w kropkach InAs/GaAs mierzone techniką fotoprądu” uważam za trochę niefortunne. Właściwszy byłby podpis : „Przykładowe widma fotoprądu”.
3. W tabeli 2 (str. 87) nie podano błędów z jakimi wyznaczono wartości współczynników temperaturowych.
4. Na str. 97 doktorant odwołuje się do prac: [FryPRB00] i [FryPRL00], które nie zostały ujęte w Bibliografii.

Podrozdział 4.5 poświęcony jest badaniom procesów emisji nośników większościowych i mniejszościowych za pomocą technik DLTS. Uzyskane w tej części wyniki oceniam wysoko. Doktorant przeprowadził skrupulatną analizę różnych mechanizmów emisji obu rodzajów nośników w funkcji temperatury i na tej podstawie oszacował energie aktywacji elektronów i dziur. Dla jednej z próbek zaproponował diagram pasmowy kropki kwantowej. Za osiągnięcie

uważam wyznaczenie energii blokady kulombowskiej dla kropek kwantowych jednej z badanych próbek.

Rozdział 5 stanowi podsumowanie pracy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Piotra Kruszewskiego prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera bogaty i oryginalny materiał doświadczalny. Doktorant wykazał się zdolnościami fizyka eksperymentatora posługującego się profesjonalnie różnymi technikami doświadczalnymi. Praca doktorska poszerza wiedzę i zrozumienie procesów zmiany stanu ładunkowego półprzewodnikowych kropek kwantowych InAs/GaAs. Rozprawa napisana jest przejrzystym językiem. Zwraca uwagę staranna forma edytorska - z trudem wyłowilem nieliczne błędy edytorskie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgra Kruszewskiego do publicznej obrony pracy.

Dawid Wasik