



UNIwersytet Warszawski

Prof. dr. hab. Andrzej Wysmołek

Wydział Fizyki

ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: Andrzej.Wysmolek@fuw.edu.pl

Warszawa, 12 lutego 2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Płachty
pt. „Wytwarzanie i badania luminescencji z tellurku kadmu o różnych właściwościach
strukturalnych”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Jakuba Płachty obejmuje wzrost i badanie właściwości nanodrutów z tellurku kadmu. Nanodrutu stanowią aktualny w skali światowej przedmiot badań, napędzanych poprzez potencjalne zastosowania w obszarze sensorów, w tym detektorów promieniowania, źródeł światła, ogniw fotowoltaicznych i wielu innych. Z drugiej strony nanodrutu są bardzo interesujące z punktu widzenia procesów fizycznych w nich zachodzących. Podstawową cechą nanodrutów jest duży stosunek ich powierzchni czynnej do objętości. Stąd wynika duży wpływ efektów powierzchniowych na właściwości nanodrutów, który może stanowić ich zaletę, pod warunkiem, że można tymi efektami sterować. Równie ważna i interesująca jest możliwość wbudowywania w nanodrutu z danego materiału elementów z innych materiałów, co prowadzi do powstawania studni kwantowych, czy też kropek kwantowych. Jak już to wspominałem jest to bardzo prężny obszar poszukiwań naukowych.

Głównym celem badań przedstawionych w rozprawie mgr. inż. Jakuba Płachty było zbadanie i porównanie właściwości nanodrutów o strukturze blendy cynkowej i wurcytu, w szczególności domieszkowanych jonami magnetycznymi. Nowatorskie rozwiązania zastosowane w procesie wzrostu polegające na wygrzewaniu „in situ”, pasywacji stanów powierzchniowych z wykorzystaniem radialnej otoczki oraz manipulacja strukturą nanodrutów typu rdzeń-otoczka. Badania dotyczące wzrostu zostały uzupełnione zaawansowanymi badaniami optycznymi z użyciem pola magnetycznego. Uzyskane rezultaty zostały wyjaśnione z wykorzystaniem istniejących modeli teoretycznych.

Rozprawa składa się z 7 rozdziałów i wraz z bibliografią liczy 119 stron. Rozdział 1 (Wstęp) stanowi umiejscowienie pracy w kontekście badań światowych i zwięźle przedstawia wkład czterech publikacji (trzech w czasopiśmie Nanotechnology i jednego w Nanoscale) związanych z rozprawą doktorską, w uzupełnienie i rozszerzenie wiedzy o wytwarzaniu i właściwościach emisyjnych nanodrutów z CdTe o różnych właściwościach strukturalnych. W dwóch z tych prac mgr inż. Jakub Płachta jest pierwszym, a w dwóch drugim autorem. We

Andrzej W.

wstępie przedstawiony jest również układ pracy. Godne podkreślenia jest to, że prezentując wyniki badań mgr. inż. Jakub Płachta przedstawia swój wkład w ich uzyskanie. Sam układ pracy oceniam jako nietypowy. Podstawy teoretyczne, potrzebne do wyjaśnienia wyników eksperymentalnych zostały umieszczone głównie na końcu pracy, tuż przed podsumowaniem, chociaż podstawowe informacje o strukturze pasmowej i wpływie na nią naprężeń zostały krótko przedstawione w Rozdziale 2. Być może mgr. inż. Jakub Płachta przyjął taki układ pracy, żeby odzwierciedlić sekwencję podejmowanych działań – najpierw uzyskano intrygujące wyniki badań optycznych, a potem podjęto próbę ich wyjaśnienia. Takie podejście ma pewne zalety, zwłaszcza dla czytelnika, który zna wykorzystywane w pracy metody teoretyczne.

W pierwszej części Rozdziału 3, w sposób skrótowy, zostały wprowadzone wykorzystywane w pracy techniki charakteryzacji – elektronowa mikroskopia skaningowa, fotoluminescencja, mikrofotoluminescencja z uwzględnieniem pomiarów w zewnętrznym polu magnetycznym oraz katodoluminescencja. Metoda epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) z uwzględnieniem wzrostu nanodrutów została przedstawiona w drugiej części Rozdziału 3. Daje to wrażenie pewnie niekonsekwencji – podobnie jak w przypadku umieszczenia podstaw teoretycznych na końcu pracy. Nie jest to jednak poważny zarzut, a raczej tylko inne spojrzenie na sposób prezentacji zastosowany w pracy.

Wracając do skrótowej prezentacji technik eksperymentalnych, moim zdaniem wypadałoby dodać odpowiednie odnośniki do bibliografii. Dotyczy to np. ogólnych informacji o mikroskopii SEM i fotoluminescencji. Przy opisie układu do fotoluminescencji przydałby się schemat tego konkretnego układu (czy też układów wykorzystywanych w pracy). Informacje ogólne mieszają się tu z informacjami technicznymi dotyczącymi sprzętu. Przy opisie mikrooluminescencji pojawia się informacja o wykorzystaniu „silnego obiektywu skupiającego laser”, który umożliwia skupienie plamki lasera do rozmiaru poniżej 10 μm . Być może jest to literówka, gdyż można się spodziewać, że układ do badania pojedynczych nanodrutów powinien mieć rozdzielczość przestrzenną poniżej 1 μm . Ciekaw jestem opinii Autora na ten temat.

Opisując pomiary anizotropii polaryzacji luminescencji Autor schematycznie zilustrował zasadę pomiaru stosowaną w eksperymentach wykonanych w ramach pracy. Tu też przydałby się bardziej szczegółowy schemat układu doświadczalnego. Jeśli chodzi o wprowadzenie teoretyczne, to o ile wzór (1) definiuje stopień polaryzacji ρ , to wydaje mi się, że definiując stosunek polaryzacji we wzorze (2), należałoby dodać odpowiedni symbol (np. α). Nie jestem pewien czy i jak wzory (1) oraz (2) zostały wykorzystane w pracy i jaka wielkość jest prezentowana na rysunkach Rys. 18 (b), Rys. 26 (b), Rys. 35 (a) z zależnościami kątowymi - w podpisach znajdziemy intensywność lub znormalizowaną intensywność? Są to tylko drobiazgi, które nie wpływają na wartość uzyskanych wyników, jednak byłoby dobrze mieć pewność jakie wielkości są przedstawiane na wykresach.

Jak już wspominałem ostatnia część Rozdziału 3 poświęcona jest szczegółom epitaksji nanodrutów z wykorzystaniem metody MBE. Również w tej części mamy do czynienia z mieszaniem informacji ogólnych dotyczących wzrostu z konkretnymi rozwiązaniami zastosowanymi w badaniach będących podstawą rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Płachty. Wydaje mi się, że te szczegółowe elementy powinny raczej znaleźć się w części eksperymentalnej pracy. Tak się stało np. z opisem nałożenia otoczki, który znalazł miejsce

oddzielnie w jednym z podrozdziałów części eksperymentalnej. Pisząc o ważnych cechach odróżniających metodę MBE od innych metod wzrostu, Autor podaje, że „ważnym czynnikiem wzrostu jest relatywnie niska temperatura wzrostu, pozwalająca uniknąć defektów formujących się przy tradycyjnych wysokotemperaturowych metodach wzrostu”. Chętnie dowiedziałbym się z jakimi metodami Autor porównuje metodę MBE w tym kontekście?

W podrozdziale 3.5.2) wspomniano o przygotowaniu próbek z pojedynczymi nanodrutami. Jest to bardzo skrótowy opis i według mnie przydałoby się pokazać jaki jest efekt „koszenia ręcznego” w porównaniu z przygotowaniem próbek z wykorzystaniem metody ultradźwięków – np. prezentując zdjęcia SEM. Autor wspomina o pomiarach SEM na końcu podrozdziału 3.5.2) jednak ich nie prezentuje.

Rozdział 4.1 prezentuje bardzo interesujące wyniki badań katodoluminescencji pojedynczych nanodrutów ZnTe z wstawkami CdTe. Tworzenie tych struktur wymaga precyzyjnej kontroli temperatury podłoża. Mgr inż. Jan Płachta wykonał analizę statystyczną wyników, która pozwoliła na rozróżnienie emisji z wstawki osiowej (w centrum nanodrutu) i wstawki radialnej, tworzące otoczkę (radialną studnię kwantową) wokół centralnej części nanodrutu. Okazało się, że emisja z radialnej studni kwantowej jest ok. 0,2 eV wyższa niż energia emisji z wstawki osiowej. Taka interpretacja została potwierdzona dzięki wykorzystaniu analizy składu przy użyciu spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDX). Szczególnie przekonujące są wyniki przedstawione na Rys. 11 f), g), h), gdzie zaprezentowano rozkład zawartości poszczególnych pierwiastków dla przekroju poprzecznego nanodrutu. To bardzo interesujące i ważne wyniki, które dają podstawy do wzrostu zaawansowanych struktur wbudowanych w nanodrutu.

Rozdział 4.2 poświęcony jest nanodrutom z rdzeniem CdTe, który zostały otoczone warstwą związku mieszanego CdMgTe. Jest to w mojej opinii bardzo imponujące osiągnięcie technologiczne. Mgr inż. Jakub Płachta wykonał szeroko zakrojone badania optyczne tych nanodrutów. Pomiary fotoluminescencji obejmujące próbki z różną grubością otoczki CdMgTe oraz różną zawartością magnezu, pozwoliły na zidentyfikowanie poszczególnych składowych widm emisyjnych nanodrutów i ich odróżnienie od luminescencji pochodzącej z obszarów pomiędzy nanodrutami. Bardzo cenne jest porównanie widm katodoluminescencji uzyskanych na pojedynczych nanodrutach z widmem luminescencji (Rys. 17), które bezpośrednio pokazuje efekty związane niejednorodnym naprężeniem nanodrutów i dyfuzją magnezu do rdzenia nanodrutów. Bardzo ważnym wynikiem zaprezentowanym w tej części pracy jest wysoka efektywność emisji nanodrutów CdTe uzyskana dzięki wykorzystaniu otoczki CdMgTe. Jak to potwierdziły pomiary mikroluminescencji emisja z tych nanodrutów wykazuje bardzo silną anizotropię polaryzacji. Polaryzacja dominującej luminescencji jest zgodna z osią nanodrutów. Jestem ciekaw jaką anizotropię mają dodatkowe linie emisyjne, prezentowane np. na Rys. 18 (a)? Czy wiadomo z jakimi kompleksami ekscytonowymi są one związane?

Rozdział 4.3) poświęcony jest nanodrutom z rdzeniem CdTe domieszkowanym manganem z otoczką radialną CdMgTe. Godne podkreślenia jest to, że mgr inż. Jakub Płachta samodzielnie wyhodował nanodrutu, przeprowadził pomiary optyczne i zinterpretował ich wyniki z wykorzystaniem obliczeń teoretycznych struktury pasmowej w naprężonych

nanodrutach. Były to znowu bardzo szeroko zakrojone badania przeprowadzone we współpracy z różnymi grupami naukowymi, co zaznaczył w rozprawie.

Wyhodowanie nanodrutów o tak złożonej strukturze, z dobrze określoną koncentracją, jonów Mn wymaga dużych umiejętności technologicznych. Obrazowanie z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) wykazały, że nanodrutu mają strukturę blendy cynkowej. Wyniki badań luminescencji dla próbek hodowanych z różnymi temperaturami komórki manganowej pozwoliły na oszacowanie koncentracji manganu w nanodrutach. Badania katodoluminescencji dostarczyły informacji o pochodzeniu poszczególnych pasm emisyjnych obserwowanych w pomiarach luminescencji. Kluczowe dla tej części pracy badania są związane z pomiarami magneto-optycznymi wykonanymi na pojedynczych nanodrutach. Dostarczyły one szeregu wartościowych wyników. Należy do nich wyznaczenie koncentracji manganu w nanodrutach na podstawie zależności energii emisji od pola magnetycznego i mocy pobudzania. Badania zależności energii emisji ekscytonowej od pola magnetycznego przyłożonego w kierunku równoległym i prostopadłym do osi nanodrutu wykazały znaczącą anizotropię, którą wyjaśniono poprzez względne ułożenie pasm związanych z dziurami lekkimi i ciężkimi. Analiza wyników na pojedynczych nanodrutach pozwoliła na wyznaczenie rozszczepienia pomiędzy pasmem dziur lekkich i ciężkich w zakresie 6-15 meV. Rozrzut ten przypisano z fluktuacjom naprężeń istniejących w nanodrutach, spowodowanych niedopasowaniem sieciowym rdzenia i otoczki. Porównanie zależności kątowych zmian energii emisji oraz anizotropii polaryzacji emisji potwierdziło bez cienia wątpliwości, że to ekscytony lekkodziurowe mają dominujący wkład obserwowane zachowanie magnetoluminescencji. Uzyskane wyniki są bardzo interesujące i zasługują na duże uznanie – zaawansowane eksperymenty uzupełnione zostały przekonującą analizą teoretyczną.

Rozdział 4.4) prezentuje właściwości nanodrutów z rdzeniem CdTe o strukturze wurcytu (domieszkowanym Mn i niedomieszkowanym) i otoczką CdMgTe. Są to znowu bardzo zaawansowane badania, które potwierdzają, że wykonując eksperymenty trzeba zawsze zwracać wagę na nietypowe wyniki. Niewątpliwie zauważenie zmian struktury krystalicznej nanodrutów podczas eksperymentów, których celem było coś innego jest świetnym tego przykładem. Otworzyło to bardzo interesujący nowy obszar badań nanodrutów. Szczególnie ważnym ich elementem było skorelowanie wyników katodoluminescencji z mikroskopią TEM na pojedynczych nanodrutach. Jest to moim zdaniem jeden z najważniejszych wyników prezentowanych w niniejszej rozprawie. Kontrolowany wzrost nanodrutów o wybranej strukturze krystalicznej jest bardzo interesujący z punktu widzenia praktycznego zastosowania nanodrutów. W prezentowanej pracy mamy ciągle próbki, w których występuje mieszanka nanodrutów o różnych strukturach, jednak mimo to uzyskane wyniki zasługują na bardzo wysoką ocenę.

Mikroskopia TEM wykazała, że nanodrutu o różnych kształtach (cylindryczne oraz stożkowate o nierównych ścianach) różnią się strukturą krystaliczną. Wyjaśniono to jako efekt różnicy w średniej drodze dyfuzji po ściankach nanodrutów oraz temperatury wzrostu nanodrutów o strukturze wurcytu i blendy cynkowej. Pomiary luminescencji (rozdział 4.4.3) wykazały, że nanodrutu o strukturze wurcytu i blendy cynkowej wykazują dwa charakterystyczne pasma luminescencyjne o energii odpowiednio 1.646 i 1.60 eV. Co ciekawe dla pojedynczych nanodrutów nie zaobserwowano mieszania tych dwóch typów emisji.

Interesujące jest wyjaśnienie, sugerujące tworzenie układu pasm typu II prowadzącego do separacji przestrzennej elektronów i dziur, a co za tym idzie zmniejszenia intensywności emisji w nanodrutach zawierających obie fazy. Nasuwa się pytanie, czy próbowano znaleźć emisję związaną z formowaniem się złącz typu II? Jak już wspominałem jednym z kluczowych eksperymentów prezentowanych w rozdziale 4.4 było wykonanie eksperymentów katodoluminescencji oraz mikroskopii TEM na tym samym obszarze pojedynczego nanodrutu. Pozwoliło bez wątpliwości przypisać odpowiednie pasma emisyjne nanodrutom o strukturze wurcytu. To przykład pięknego eksperymentu, w którym struktura krystaliczna jest bezpośrednio korelowana z widmem emisji pochodzących z obszarów w saski nanometrów. Uzyskane informacje otworzyły drogę do badań mikroluminescencji pojedynczych nanodrutów o strukturze wurcytu. Wykazały one, że polaryzacja emisji jest w niewielkim stopniu odchylna od kierunku prostopadłego do osi nanodrutu. Pomiary wykonane w zależności od mocy pobudzania pozwoliły na określenie rozszczepienia pomiędzy ekscytonami A oraz B. Bardzo interesującym rezultatem jest pokazanie, że anizotropie dla ekscytonu A oraz B znacząco się różnią (Rys. 34). Właściwy opis uzyskanych wyników eksperymentalnych wymaga uwzględnienia wpływu naprężenia oraz wpływu kontrastu dielektrycznego pomiędzy nanodrutem i jego otoczeniem oraz wydłużonego kształtu nanodrutu. To trudne zagadnienie, ale uwzględnienie różnych czynników pozwoliło na oszacowanie, że dla badanych nanodrutów parametr rozszczepienia spin-orbitalnego jest większy niż parametr rozszczepienia polem krystalicznym.

Kolejne eksperymenty przeprowadzone zostały na nanodrutach wurcytowych z niewielką domieszką manganu (0,01) w obecności pola magnetycznego. Jest to klasyczna metoda, przedstawiona już w poprzednich rozdziałach pracy. Obserwacja gigantycznego efektu Zeemana pozwoliła na identyfikację ekscytonu A jako stanu podstawowego. Badania te dostarczyły również informacji o parametrze rozszczepienia polem krystalicznym. W mojej opinii wyniki eksperymentalne oraz ich analiza są na najwyższym poziomie naukowym.

W rozdziale 4.5) przedstawiono próbę uzyskania jednowymiarowego ograniczenia kwantowego w nanodrutach, poprzez zmniejszanie ich średnicy w procesie wygrzewania „in situ”. Badania te pokazały, że ograniczenie kwantowe w kierunku osiowym jest efektywne dla krótkich sekcji nanodrutów, w których dochodzi do lokalizacji ekscytonów, skutkuje ciężkodziurowym charakterem stanu podstawowego ekscytonu i wyższą energią emisji (w porównaniu z lekkodziurowym odpowiednikiem). W sytuacji długich segmentów nanodrutów (o ustalonych parametrach) dominują efekty związane z niedopasowaniem sieciowym otoczki, co faworyzuje lekkodziurowy charakter stanu podstawowego ekscytonu i niższe energie emisji (niż dla ekscytonu ciężkodziurowego).

Rozdział 5) przedstawia podstawy opisu teoretycznego wykorzystanego do opisu wyników eksperymentalnych. Tak jak napisałem wydaje mi się, ta część powinna znaleźć się raczej w pierwszej części doktoratu, albo powinna znaleźć się w dodatku. Nie ulega jednak wątpliwości, że ułatwia ona czytelnikowi zrozumienie interpretacji wyników eksperymentalnych prezentowanych w pracy doktorskiej.

Mgr inż. Jakub Płachta wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu i umieścił w bibliografii 94 pozycje, w znakomitej większości oryginalne artykuły naukowe, dobrze dobrane do podejmowanych w pracy doktorskiej zagadnień.

Zarówno w bibliografii jak też w całym tekście zdarzają niedociągnięcia edycyjne (np. pozycja [23], [64]), fragmenty tekstu „...zaś dość losowość...” (str. 23), „co oddaje to schemat” (str. 31). Na Rys. 16 brakuje oznaczenia części (c). Rys. 5 znajduje się na str. 18 przed Rys. 4. Zamiast używać słowa „magnetyzacja” lepiej jest użyć nazwy „namagnesowanie” (str. 46). Używanie wyrażenia „w funkcji mocy” powinno być zastąpione wyrażeniem „w zależności od mocy pobudzania”, albo np. „zależności rozszczepienia od mocy pobudzania” (str. 47). Te braki nie wpływają jednak znacząco na ogólny bardzo dobry odbiór pracy. Wszystkie rozdziały mają adekwatne do uzyskanych wyników podsumowania.

Na zakończenie, chciałbym podkreślić, że przedstawiona do recenzji praca prezentuje nowe i bardzo interesujące wyniki plasujące się w aktualnym nurcie badań światowych. Przeprowadzenie takich badań wymagało opanowania procesu wzrostu nanodrutów z wykorzystaniem epitaksji z wiązek molekularnych, wykorzystanie zaawansowanych badań optycznych i ich interpretację w oparciu o klasyczne modele teoretyczne. Mgr inż. Jakub Płachta pokazał, że opanował szereg metod badawczych i do wyjaśnienia uzyskanych wyników doświadczalnych zastosował zaawansowane metody analizy danych pomiarowych. Potwierdził, że potrafi zinterpretować uzyskane wyniki w oparciu o istniejące modele teoretyczne. Jest to więc już dojrzały naukowiec, który może podjąć samodzielnie trudne zagadnienia badawcze.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska z nadmiarem spełnia ustawowe wymagania dotyczące uzyskania stopnia doktora. Wniosuję o dopuszczenie mgr. inż. Jana Płachty do dalszych etapów procedury doktorskiej.

Jak już wspomniałem, badania wykonane w ramach pracy doktorskiej stały się podstawą czterech artykułów w renomowanych czasopismach specjalistycznych – w dwóch z nich mgr inż. Jakub Płachta jest pierwszym autorem. Ponadto, uważam, że pomysł oraz przeprowadzenie porównawczych badań katodoluminescencji i mikroskopii TEM dla pojedynczych nanodrutów, które wykazały jednoznaczny związek struktury krystalicznej z charakterystyczną dla niej emisją jest godny wyróżnienia, a wkład doktoranta w to osiągnięcie jest dominujący. Wniosuję więc o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Jakuba Płachty.

