

Warszawa, 23-09-2011

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski
Instytut Fizyki PAN
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Ewy Smajek pt.
„Półprzewodnikowe heterostrukтуры PbTe/CdTe”**

Sole ołowiu należą, wprawdzie, do jednych z najstarszych i dzięki temu najlepiej zbadanych i poznanych związków półprzewodnikowych, jednakże nowe technologie wytwarzania warstw i struktur półprzewodnikowych, w tym przede wszystkim technika epitaksjalnego wzrostu warstw z wiązek molekularnych (MBE), otworzyły perspektywy modyfikacji ich własności i, w konsekwencji, nowych zastosowań tych materiałów. Zastosowanie technologii MBE pozwala, między innymi, hodować materiały II-VI na podłożach IV-VI i na odwrót – warstwy IV-VI na podłożach II-VI, co prowadzi do powstania nowych heterostruktur, w których nośniki ładunku znajdują się w wąsko-przerwowym materiale IV-VI a ich ruch w przestrzeni ograniczony jest wysokimi barierami energetycznymi związanymi z szeroko-przerwowym materiałem bariery typu II-VI. Klasycznym przykładem takiego układu materiałowego są heterostrukтуры PbTe/CdTe, których własności optyczne i strukturalne badała mgr Ewa Smajek.

Praca doktorska mgr Ewy Smajek jest pracą eksperymentalną, wręcz miejscami technologiczną. Została ona poświęcona badaniu heterostruktur półprzewodnikowych PbTe/CdTe oraz PbEuTe/CdTe hodowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych na podłożach GaAs oraz BaF₂. Autorka podjęła program badawczy obejmujący opracowanie technologii wytworzenia heterostruktur IV-VI / II-VI o obniżonej wymiarowości (studni i kropek kwantowych) oraz zbadanie ich właściwości strukturalnych i optycznych. Zasadniczym celem tej pracy, w założeniu autorki, miało być doświadczalne pokazanie możliwości sterowania własnościami optycznymi niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych na bazie PbTe z barierami CdTe poprzez kontrolę rozmiarów nanostruktur, wymiarowości (0D vs. 2D) naprężeń sieci krystalicznej oraz składu materiału studni (PbEuTe).

Badania mgr Ewy Smajek są kontynuacją wieloletnich badań półprzewodników IV-VI prowadzonych w Oddziale Fizyki Półprzewodników Instytutu Fizyki PAN pod kierunkiem prof.

Tomasza Storego - promotora tej pracy. Profesor Storego jest uznanym na świecie autorytetem w badaniach materiałów IV-VI a jego Zespół Badawczy ma ogromne doświadczenie w wytwarzaniu cienkowarstwowych struktur IV-VI, dysponuje ogromną wiedzą na ich temat oraz doświadczeniem w ich badaniach. Trzeba z uznaniem podkreślić, że gros (jeśli nie wszystkie) wyniki prezentowane z pracy pani mgr Smajek uzyskane były w Warszawie w grupie prof. Storego i na strukturach tu wyhodowanych.

Tematyka pracy mgr Smajek zawiera się w dwu ważnych nurtach fizyki ciała stałego, mianowicie w fizyce materiałów z wąską przerwą energetyczną oraz fizyce układów niskowymiarowych. Badanie układów o obniżonej wymiarowości należy od lat do najważniejszych dziedzin we współczesnej fizyce, natomiast fizyka materiałów z wąską przerwą energetyczną przeżywa ostatnio wyraźny renesans. Badania półprzewodników wąskoprzerwowych stanowią, bowiem bardzo istotną część tzw. „fizyki terahercowej”. Bierze się to z coraz to nowych zastosowań tych materiałów w różnych dziedzinach życia, począwszy od ekologii (analiza gazów przemysłowych), poprzez różnorakie zastosowanie militarne (detektory podczerwieni), a skończywszy na szeroko rozumianym bezpieczeństwie (podczerwone skanery wykrywające ukrytą broń lub materiały wybuchowe). Nie ulega, zatem, wątpliwości, że tematyka badań mgr Smajek jest atrakcyjna, ważna i aktualna.

O aktualności i atrakcyjności i wysokim poziomie badań prowadzonych przez mgr Smajek najlepiej świadczy fakt, że wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane zostały w trzech publikacjach (2 Acta Physica Polonica i 1 w Journal of Crystal Growth) oraz były prezentowane na 5 konferencjach międzynarodowych. Trzeba dodać, że mgr Smajek jest autorką trzech innych publikacji oraz dwóch prezentacji konferencyjnych niezwiązanych z jej rozprawą doktorską.

Wybór przedmiotu badań - systemu materiałowego (PbTe-CdTe) - jest również dobrze uzasadniony. Układ ten można traktować, jako układ modelowy, co wynika z faktu, że składowe tego systemu, tzn. PbTe oraz CdTe - są „klasycznymi” półprzewodnikami, których struktura energetyczna oraz własności optyczne, termiczne, strukturalne, transportowe etc. znane są doskonale od wielu lat. Jednakże połączenie tych materiałów w heterostrukturę przyczynia się do powstania jakościowo nowych obiektów o właściwościach zmodyfikowanych w porównaniu z właściwościami objętościowych materiałów składowych. Modelowy charakter układu PbTe-CdTe dodatkowo podkreśla fakt, że ze względu na różne struktury krystaliczne materiały te nie mieszają się z sobą, co prowadzi do formowania dobrze zdefiniowanych granic między-powierzchniowych i tym samym pozwala na

stosunkowo proste otrzymywanie zarówno studni jak i kropek kwantowych o bardzo dobrej jakości strukturalnej..

Rozprawa doktorska mgr Ewy Smajek napisana jest w języku polskim, liczy 118 stron oraz bogaty wykaz referencji literaturowych (180 pozycji). Rozprawa składa się z krótkiego wprowadzenia, w którym doktoranta uzasadnia wybór tematyki badawczej oraz nakreśla cel pracy, a następnie z czterech rozdziałów, podsumowania oraz wspomnianego powyżej obszernego spisu odnośników do literatury. Rozdział drugi swojej rozprawy mgr Ewa Smajek poświęciła dość szczegółowemu opisowi podstawowych własności objętościowych badanych półprzewodników. Zawarte są w nim informacje o strukturze krystalicznej i strukturze pasmowej PbTe, CdTe oraz EuTe. Uważam, że szczególnie cenne są zestawienia podstawowych parametrów materiałowych kończące każdy z podrozdziałów.

W rozdziale trzecim autorka skupiła się na wprowadzeniu do fizyki obiektów o obniżonej wymiarowości (studniach, drutach i kropkach kwantowych) – w szczególności – na wpływie ograniczenia przestrzennego na gęstości stanów elektronowych w takich strukturach oraz na opisie metod wytwarzania takich obiektów. W rozdziale trzecim autorka podaje również podstawowe informacje na temat epitaksji z wiązek molekularnych – metody technologicznej użytej to wytworzenia badanych próbek oraz na obecnych w wszystkich heterostrukturach efektach związanych z naprężeniami, zarówno tymi wynikającymi z niedopasowania stałych sieci jak i tymi związanymi z niedopasowaniem współczynników rozszerzalności termicznej. Szczególnie ciekawy i ważny z punktu widzenia badań autorki jest rozdział 3.4, w którym przedstawione są opublikowane dotychczas dane innych autorów na temat wytwarzania oraz własności optycznych kropek kwantowych PbTe w matrycach CdTe.

Zasadniczą część rozprawy stanowią rozdziały czwarty i piąty, które zawierają opis wyników własnych doktorantki. I tak, w rozdziale czwartym opisane są badane struktury, sposoby ich wytwarzania, ich charakterystyki strukturalne otrzymane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, wyniki analizy chemicznej oraz charakterystyki mikroskopowe. Najciekawsze wyniki pomiarów luminescencji heterostruktur PbTe-CdTe zawarte są w rozdziale piątym. Rozdział szósty stanowi podsumowanie rozprawy.

Jestem pełen uznania dla metodyki prowadzenia badań przez panią mgr Smajek. Metodykę tą najlepiej charakteryzują zadania pośrednie zaplanowane i realizowane w trakcie tej pracy. Były to zadania następujące:

- wytworzenie metodą MBE kilku serii dwuwymiarowych i zerowymiarowych heterostruktur PbTe/CdTe oraz PbEuTe/CdTe na podłożach GaAs i BaF₂,

- przeprowadzenie charakteryzacji strukturalnej próbek zawierających studnie i kropki kwantowe przy pomocy mikroskopii elektronowej, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz mikroskopii sił atomowych,
- zbadanie własności optycznych otrzymanych heterostruktur metodą fotoluminescencji w zakresie podczerwieni w temperaturach od helowej do pokojowej,
- porównanie otrzymanych wyników optycznych z obliczeniami teoretycznymi stanów elektronowych w studniach i kropkach kwantowych PbTe z uwzględnieniem takich efektów jak efekt naprężeń etc.

Przy realizacji każdego z wyżej wymienionych zadań autorka uzyskała oryginalne i interesujące wyniki doświadczalne. Szczególnie wysoko ocenić należy opracowanie metody wygrzewania próbek zawierających wielowarstwy studni kwantowych, prowadzącej do wytwarzania kropek kwantowych. Istotnym wynikiem charakteryzacji strukturalnej jest niewątpliwie pokazanie bardzo ostrych w skali atomowej między-powierzchni pomiędzy PbTe i CdTe. Cennym wynikiem jest określenie kształtu kropek kwantowych i stwierdzenie, że zależą one od czasu i temperatury wygrzewania oraz rodzaju podłoża. Badania fotoluminescencji pokazały natomiast, że poprzez zmiany rozmiaru, kształtu, naprężeń i zawartości europu w nanostrukturach PbTe możliwe jest sterowanie energią świecenia w dość szerokim zakresie od 4 do 2.5 μm . Na uznanie zasługuje również bliska współpraca mgr Smajek z grupami teoretycznymi i porównanie wyników ich obliczeń w wynikami eksperymentalnymi.

Rozprawa napisana jest jasno, zrozumiale i w większości bardzo dobrą polszczyzną. Zawiera ona bardzo niewielką liczbę potknięć językowych i edytorskich, które nie mają znaczenia dla meritum pracy. Trzeba natomiast podkreślić, że szata graficzna pracy zasługuje na wyróżnienie – jest bardzo staranna, z bardzo porządnymi, w większości kolorowymi rysunkami.

Rozprawa ma również kilka słabszych stron, z których wymienić należy następujące:

- Mam wrażenie, że wyniki charakteryzacji struktur przedstawione w rozdziale trzecim mają charakter bardziej propagandowy niż naukowy. Autorka pokazuje ładne wyniki, zarówno mikroskopowe jak i rentgenowskie, ale dla pojedynczych (i chyba) najlepszych struktur. W założeniu celem pracy było „pokazanie możliwości sterowania własnościami optycznymi niskowymiarowych struktur poprzez kontrolę rozmiarów, wymiarowości etc.”. Trudno mówić o kontroli, jeśli nie pokazuje się drogi do osiągnięcia pożądanego rezultatu, w tym próbek, które nie udały się, ponieważ warunki technologiczne nie były jeszcze dobrane.

- Z powyższą uwagą wiąże się następna – brakuje mi przedstawienia jasnych recept technologicznych na podstawie, których można by otrzymać nanostruktury o pożądanych właściwościach strukturalnych i optycznych w sposób powtarzalny i kontrolowany. Mam wrażenie, że pokazane wyniki, choć jak pisałem powyżej interesujące i ładne, nie są dowodem opracowania przez dr Smajek odpowiednich recept technologicznych.
- Własności optyczne, a właściwie tylko luminescencyjne przedstawione są również w formie oderwanych od siebie i od technologii przykładów, z których poza faktem, że obserwowano jakąś luminescencję niewiele wynika. Przykładem jest rys 5.6, gdzie przedstawione są dwa różne widma dwu próbek „wytworzonych w różnych warunkach technologicznych” (jakich ?!). Autorka nie dyskutuje tych różnic w powiązaniu z technologią.
- Szkoda, że przynajmniej dla kilku wybranych próbek nie został prześledzony dokładnie wpływ temperatury na fotoluminescencję. Z pomiarów w trzech punktach temperaturowych (4.2, 120 i 300 K) bardzo trudno cokolwiek wyrokować. Ponadto, z faktu, że wyższa temperatura przesuwania świecenia w kierunku wyższych energii nie wynika bezpośrednio wniosek, że są to przejścia między pasmowe. Jeśli byłyby to przejścia ekscytonowe, lub pasmo- domieszka też przesuwałyby się podobnie do temperaturowej zmiany przerwy energetycznej. W tym przypadku, nie mam jednak wątpliwości, że obserwowana luminescencja ma charakter pasmo-pasmo.
- Porównując próbki hodowane na podłożach GaAs oraz BaF₂, oprócz wspomnianych różnic w niedopasowaniu sieciowym oraz naprężeniach termicznych należałoby chyba również uwzględnić fakt, że struktury te są różnie zorientowane – (001) w przypadku GaAs i (111) w przypadku BaF₂. Orientacja (111) prowadzi to np. do zniesienia degeneracji pasm w PbTe, czyli do pojawiania się dwóch linii luminescencyjnych oraz może prowadzić do energetycznego przesunięcia linii PL ze względu na wbudowane pole elektryczne. Te efekty nie są uwzględnione w analizie wyników.
- W celu sprawdzenia wpływu orientacji podłoża na własności studni i kropek należało by porównać wyniki struktur hodowanych na takim samym podłożu, ale o różnej orientacji. Czy takie próby były podejmowane?
- Bardzo ciekawym zjawiskiem obserwowanym przez mgr Smajek jest pojawianie się sygnału luminescencji z kropek kwantowych w podwyższonych temperaturach. Jedną z cytowanych przez autorkę hipotez próbujących wyjaśnić to zjawisko zakłada przejście od struktury II-rodzaju do struktury I-rodzaju wraz z podwyższeniem temperatury w wyniku naprężeń termicznych. Czy analiza wyników PL kropek hodowanych na tak różnych podłożach jak GaAs i BaF₂ nie mogłaby rozstrzygnąć tej kwestii?

- Rys. 5.10 – skąd wziął się tak duży błąd w wyznaczeniu grubości studni (+-1 nm). Są to ponad 3 warstwy atomowe.
- Na rys. 5.15 autorka przedstawia swoje wyniki w funkcji nominalnej koncentracji europu, natomiast na rys. 5.16 postanawia uwzględnić dane XRD. Prowadzi to do niespójności przekazu. Ponadto, autorka szacuje, że błąd wyznaczenia składu równy jest 0.5%, zatem uwzględnianie setnych części procenta nie ma sensu.

Podsumowując, stwierdzam, że mimo powyżej przedstawionych uwag krytycznych, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Ewy Smajek, prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera bogaty i oryginalny materiał doświadczalny. Zwraca uwagę talent technologiczny doktorantki, która wytworzyła dobrej jakości struktury kwantowe w trudnym systemie materiałowym PbTe-CdTe. Praca doktorska mgr Smajek poszerza wiedzę i zrozumienie zjawisk fizycznych występujących w nanostrukturach IV-VI/II-VI. Uważam, że rozprawa doktorska mgr Ewy Smajek spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Ewy Smajek do publicznej obrony pracy.



Grzegorz Karczewski