

Warszawa, dnia 13. grudnia 2010 r.

Prof. dr hab. Grzegorz Karczewski  
Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk  
02-668 Warszawa, al. Lotników 32/46

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sergiia Trushkina pod tytułem:  
"High-Pressure Spectroscopy of ZnX:Cr<sup>2+</sup> (X=S, Se, Te) Crystals and InP-based  
Multiple Quantum Wells"**

Rozprawa doktorska mgr Sergiia Trushkina poświęcona została badaniom optycznym dwóch dosyć znacznie różniących się od siebie materiałów. Mgr Trushkin badał mianowicie zarówno objętościowe próbki domieszkowanych jonami chromu związków cynku typu ZnX, gdzie X=S, Se, Te, jak i dwuwymiarowe struktury planarne (studnie kwantowe) wytwarzane na bazie fosforu indu. Te dwie grupy próbek dość zasadniczo różnią się pod względem zjawisk fizycznych, które określają ich właściwości optyczne. Niewątpliwym plusem przeprowadzonych badań było zastosowanie do tych różnych systemów materiałowych tej samej techniki pomiarowej, mianowicie wysoko-ciśnieniowej spektroskopii optycznej. Docenić należy również fakt, że autor motywowany chęcią znalezienia materiału lub struktury materiałowej, która mogłaby służyć, jako w miarę uniwersalny detektor ciśnienia hydrostatycznego w tego typu pomiarach sięgnął do tak różnych próbek.

Rozprawa składa się w kilku powiązanych ze sobą części. Część pierwsza rozprawy (rozdziały 2 i 3) stanowi szczegółowe wprowadzenie zarówno do przedmiotu badań, jak i do ich metodologii. Trzeba zaznaczyć, że wprowadzenie to ograniczone jest do własności optycznych domieszkowanych kryształów objętościowych, pomija natomiast własności

optyczne struktur o ograniczonej wymiarowości, które były również przedmiotem badań mgr Trushkina. W szczególności, w rozdziale 2.1 autor opisuje rozwój teorii opisujących oddziaływania elektronów z nukleonami w ciałach stałych, przedstawia przybliżenie adiabatyczne, opisuje potencjał adiabatyczny oraz wprowadza czynnik Jahn-Tellera. Rozdział 2.2 stanowi wprowadzenie do teorii pola ligandów. Co cenniejsze z punktu widzenia niniejszej rozprawy, teoria pola ligandów opisana jest i zilustrowana przykładem jonu  $\text{Cr}^{2+}$  w otoczeniu tetragonalnym oraz uzupełniona o poprawki związane z oddziaływaniem spin-orbita. W ostatniej części rozdziału 2 zebrane są eksperymentalne wyniki dotyczące własności optycznych kryształów  $\text{ZnX:Cr}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Rozdział 3 poświęcony jest wpływowi ciśnienia hydrostatycznego na własności ciał stałych oraz opisowi zastosowanej techniki pomiarowej – metody kowadeł diamentowych. W krótkim, jednostronicowym rozdziale 4 autor formułuje główne cele swoich badań a w rozdziale 5 opisuje badane próbki.

Po tej części wstępnej w rozdziale 6 autor przechodzi do szczegółowego opisu uzyskanych wyników. Próbki objętościowe  $\text{ZnX:Cr}^{2+}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) mgr Trushkin charakteryzował wstępnie poprzez pomiary absorpcji optycznej w temperaturze pokojowej, poprzez pomiary fotoluminescencji niskotemperaturowej w ciśnieniu atmosferycznym, a następnie prowadził pomiary PL w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych w zakresie do ok. 100 kbar. Pasma spektralne obserwowane w obszarze 0.50-0.80 meV interpretowane jako przejścia pomiędzy stanami  $^5\text{E}$  a  $^5\text{T}_2$  przesuwają się liniowo w kierunku wyższych energii ze współczynnikami ok. 7-12  $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ , w zależności od badanego materiału. Dokładna analiza badań wysokociśnieniowych doprowadziła autora na następujących wniosków:

1. w przypadku  $\text{ZnS:Cr}$  oddziaływanie spin-orbita jest zanedbywalnie słabe,
2. w przypadku  $\text{ZnSe:Cr}$  wzrastające ciśnienie hydrostatyczne powoduje wzrost domieszki funkcji falowej ligandów do funkcji falowej jonu centralnego, co świadczy o indukowanej ciśnieniem zmianie wartości parametru spin-orbita,
3. ten sam efekt jak w przypadku  $\text{ZnSe:Cr}$  występuje również – tylko znacznie silniej – w przypadku  $\text{ZnTe:Cr}$ ; tak jak poprzednio, zjawisko indukowanej ciśnieniem hydrostatycznym zmiany wartości parametru oddziaływania spin-orbita autor tłumaczy wzrastającą domieszką funkcji falowej liganda tellurowego w funkcji falowej centralnego jonu Cr.

Mgr Trushkin wiąże te wyniki z wartością parametru oddziaływania spin-orbita  $\lambda$  anionu

w badanych związkach cynku (większa wartość  $\lambda$  ma sprzyjać większej domieszce funkcji falowej odpowiedniego liganda anionowego). Ponieważ parametr spin-orbita jest proporcjonalny do czwartej potęgi liczby atomowej ( $\lambda \sim Z^4$ ) spełniona jest relacja 2.40 -  $\lambda_S < \lambda_{Se} < \lambda_{Te}$ , co ma wyjaśniać obserwowany trend materiałowy. Mam poważne wątpliwości, czy takie tłumaczenie wyników eksperymentu jest właściwe. Dlaczego wartość parametru oddziaływania spin-orbita miałyby mieć jakikolwiek wpływ na indukowane ciśnieniem mieszanie funkcji falowych? Ciśnienie hydrostatyczne zmienia przede wszystkim odległości międzyatomowe i tym samym odległość międzyatomowa wydaje się znacznie bardziej odpowiedzialna za mieszanie funkcji falowych sąsiednich atomów niż parametr  $\lambda$ . Obserwowany trend materiałowy w związkach ZnX:Cr może być zatem związany na przykład ze stałymi sieci  $a$ , dla których zachodzi podobna relacja jak 2.40, mianowicie  $a_{ZnS} < a_{ZnSe} < a_{ZnTe}$ . Reasumując tę część rozprawy stwierdzam, że autor dysponował kompletnym zbiorem próbek ZnX:Cr, które wykazywały bardzo ładne świecenie w obszarze przejść  $^5E - ^5T_2$ , zebrał obszerny materiał doświadczalny prowadząc trudne i pracochłonne pomiary w ciśnieniach hydrostatycznych i był dobrze przygotowany pod względem teoretycznym do prowadzonych badań. Głównym mankamentem tej części pracy jest brak pogłębionej analizy otrzymanych wyników oraz próby głębszej ich interpretacji.

Druga część badań eksperymentalnych mgr Trushkin dotyczyła struktur warstwowych wytworzonych na bazie InP. Autor badał fotoluminescencję trzech próbek, w których materiałem studni był roztwór mieszany  $InAs_xP_{1-x}$  o zawartościach As 0.25, 0.40 i ok. 0.5, natomiast bariery stanowił InP, InGaAs, bądź InGaP. Skład materiału studni dobrany był tak, żeby ich luminescencja pokrywała stosunkowo szeroki zakres spektralny (0.88 – 1.17 eV), albowiem struktury te badane były pod kątem wykorzystania ich jako uniwersalnych mierników ciśnienia hydrostatycznego w pomiarach optycznych. Ponieważ zastosowanie to wymaga znajomości charakterystyk temperaturowych mgr Trushkin przeprowadził precyzyjne cechowania temperaturowe tych wielostudni i wyznaczył z nich parametry równania opisującego tę zależność. Dodatkowo stwierdził, że głównym mechanizmem odpowiedzialnym za zmiany szerokości linii luminescencyjnej jest sprzężenie ekscyton-fonon. Również istotne ze względu na zastosowania są charakterystyki fotoluminescencji w funkcji mocy pobudzenia, które zostały bardzo starannie wyznaczone i opisane, prowadząc do wniosku, że studnie na bazie InP mogłyby być stosowane jako mierniki ciśnienia hydrostatycznego również w warunkach silnego pobudzenia.

Zasadniczą częścią badań mgr Trushkina były w tym przypadku podobnie jak w poprzednim, pomiary fotoluminescencji w obecności wysokich ciśnień. Autor starannie pomierzył charakterystyki ciśnieniowe, z których wyznaczył parametry kwadratowej funkcji  $E_{PL}(p)$ . Bardzo interesująca jest obserwacja, że parametry  $b$  i  $c$  dla wszystkich mierzonych temperatur i próbek są bardzo sobie bliskie. Prowadzi to do kluczowego z punktu widzenia zastosowań wniosku, że energia fotoluminescencji w studniach na bazie InP opisywana jest jedną uniwersalną zależnością z parametrami  $b=7.95$  meV/kbar i  $c=0.01$  meV/kbar<sup>2</sup>. Jedynym parametrem, który należy wyznaczyć eksperymentalnie dla danego miernika jest energia świecenia w ciśnieniu atmosferycznym. W rezultacie mgr Trushkin udowodnił, że mierniki ciśnienia na bazie studni InP wykazują lepszą czułość niż standardowe obecnie mierniki na bazie rubinu o czynnik dwa do trzech.


Reasumując, wysoko oceniam wyniki dotyczące fotoluminescencyjnych pomiarów ciśnieniowych wielostudni na bazie InP. Doprowadziły one od bardzo cennego z punktu widzenia zastosowań wniosku, że struktury takie mogą być z powodzeniem stosowane jako mierniki ciśnienia. Ich głównymi zaletami są:

- (1) silny sygnał optyczny;
- (2) słaba zależność od temperatury i mocy pobudzającej;
- (3) słaba zależność funkcji  $E_{PL}(p)$  od składu studni;
- (4) spora elastyczność w doborze zakresu spektralnego poprzez odpowiedni dobór składu.

Głównym mankamentem tej części rozprawy mgr Trushkina, tak zresztą jak i w przypadku ZnX:Cr jest brak pogłębionej analizy obserwowanych zjawisk fizycznych. Brakuje mi na przykład wyjaśnienia, dlaczego zależność energii świecenia od ciśnienia nie zależy, czy też bardzo słabo zależy, od składu studni i barier. Czy efekt ten wynika z faktu, że współczynniki ciśnieniowe wszystkich materiałów III-V (InP, InAs, GaP, GaAs) są sobie bardzo bliskie. Czy może kluczową rolę odgrywa fakt, że wszystkie badane struktury hodowane były na takim samym podłożu, tzn. InP i to obecność stosunkowo grubego podłoża określa współczynniki ciśnieniowe struktur epitaksjalnych? Poza rolę podłoża w badaniach ciśnieniowych wydaje się również niezwykle istotne, czy badana struktura epitaksjalna była pseudomorficzną z podłożem, czy też zrelaksowana. Autor niestety tych kwestii w swojej rozprawie nie porusza.

Rozprawa napisana została w języku angielskim. Jest czytelna, dobrze zredagowana i zorganizowana z uporządkowanym i czytelnym materiałem graficznym. Staranność redakcyjna pozwoliła autorowi uniknąć poważniejszych potknięć edytorsko-językowych i niejasnych sformułowań.

Podsumowując, mimo wymienionych wyżej uwag krytycznych, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Sergiya Trushkina pt.: „High pressure Spectroscopy of ZnX:Cr (X=S, Se, Te) crystals and InP-based Multiple Quantum Wells” zawiera nowe, oryginalne i wartościowe wyniki naukowe, które czynią ją cenną i interesującą. W swoich zasadniczych częściach dotyczy zagadnień ambitnych i będących obecnie centrum zainteresowania specjalistów na świecie. Oceniam pracę doktorską mgr Sergiya Trushkina pozytywnie i stwierdzam, że praca jest spełnia wymagania Ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Niniejszym, wnoszę, zatem o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Grzegorz Karczewski