Warszawa, 4 XII 2023

Prof. dr hab. Krzysztof Korona

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

ul. Pasteura 5

02-093 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Piotra Baranowskiego zatytułowanej „Wytwarzanie i badanie własności optycznych heterostruktur drugiego rodzaju w nanodrutach i kropkach kwantowych wykonanych z półprzewodników II-VI"

Praca doktorska pana mgr. inż. Piotra Baranowskiego dotyczy właściwości optycznych (głównie luminescencji) nanostruktur na bazie półprzewodników II-VI takich jak Cd(Se,Te), (Zn,Mg)Te i ZnSe, hodowanych przy pomocy epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Struktury miały postać nanodrutów z wstawkami i otoczkami (czasem podwójnymi) wykazujących bardzo ciekawe właściwości kwantowe. Autor wykorzystał fakt różnic w położeniach pasm walencyjnych i przewodnictwa w hodowanych materiałach do wytworzenia struktur pierwszego bądź II rodzaju, dzięki czemu mógł uzyskać rozdzielenie elektronów i dziur. Rezultatem takiego układu są interesujące właściwości optyczne manifestujące się wydłużeniem czasu życia ekscytonów i zmianami układu biekscytonów w widmach luminescencji.

Badania własności układów kwantowych rozwijają się bardzo prężnie w ostatnich latach, gdyż zainteresowanie fizyków budzą zarówno niskowymiarowe właściwości tych obiektów jak i możliwe ich zastosowania, w szczególności w optyce oraz w roli detektorów i emiterów światła w telekomunikacji. Istnieje też możliwość zastosowań w komputerach kwantowych i kryptografii. Tak więc, praca pana Piotra Baranowskiego znakomicie wpisuje się w nurt badań nad nowymi materiałami oraz w rozwój wiedzy w dziedzinie zjawisk kwantowych.

W trakcie swojej pracy, a szczególnie na etapie pomiarów optycznych pan Piotr Baranowski, współpracował z zespołami z Uniwersytetu Warszawskiego, natomiast przy

opracowaniach teoretycznych współpracował z dr. Petrem Klenovskim z Brna, w Czechach. Fakt owocnej współpracy należy docenić, gdyż badania nad zaawansowanymi technicznie materiałami są zwykle pracami, w których współdziała wiele grup naukowych. Umiejętność szerokiej współpracy ma istotne znaczenie w nowoczesnych badaniach naukowych.

Należy docenić też dokonania laboratoryjne doktoranta, gdyż hodowla nanodrutów sama w sobie nie jest łatwa, a w niniejszej pracy w wytworzone druty, wstawione zostały jeszcze wyrafinowane struktury kwantowe. Na nanodrutach tych wykonane zostały zaawansowane pomiary optyczne, a w szczególności mikroluminescencja i pomiary w polu magnetycznym.. Tego typu techniki pomiarowe wymagają sporych umiejętności eksperymentalnych. Na przykład, odszukanie drutów, które zostały ścięte i ułożone na nowym podłożu wymaga spostrzegawczości i dużo cierpliwości.

Rozprawa doktorska składa się z sześciu rozdziałów. Pierwszy rozdział ma charakter wstępu, a w kolejnym opisane zostały podstawy teoretyczne, w szczególności dotyczące niskowymiarowych struktur półprzewodnikowych, w tym kropek kwantowych. Trzeci rozdział zawierają informacje o otrzymywaniu nanodrutów i kropek kwantowych oraz opis stosowanych technik pomiarowych, czyli różnych technik luminescencyjnych i mikroskopii elektronowej. Natomiast czwarty rozdział zawiera zasadnicze wyniki pracy autora. Przedstawione w nim zostało zarówno przygotowanie nanostruktur, warunki i procedury wzrostu, jak i wyniki pomiarów oraz ich analiza. Rozdział ten składa się z trzech podrozdziałów opisujących trzy niezależne eksperymenty w hodowli i charakteryzacji nanodrutów i kropek kwantowych. Na koniec, w rozdziale piątym przedstawione zostało podsumowanie, a rozdziale szóstym - bibliografia. W sumie praca liczy 118 stron, zawiera obszerne wyniki pomiarowe i listę odnośników do 191 prac naukowych.

Przedstawiony też został dorobek naukowy autora liczący 6 prac, z czego pan Piotr Baranowski jest pierwszym autorem 3 prac. Ogólnie prace te były cytowane 19 razy, indeks Hirscha wynosi 2. Moim zdaniem, najciekawszym z artykułów jest publikacja z Journal of Applied Physics Letters zatytułowana "Optical signatures of type I – type II band alignment transition in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots", która była cytowana 9 razy. Wyniki z tej pracy autor wykorzystał w rozdziale 4.1 rozprawy doktorskiej (za zgodą AIP Publishing) opisując interesujące efekty związane ze zmianą układu pasm walencyjnych materiału kropki względem bariery.

Przedstawiona rozprawa zawiera dużo ciekawych wyników ukazujących strukturę ekscytonów w różnych układach kwantowych. Motywem przewodnim jest wpływ układu pasm walencyjnych na właściwości ekscytonów i biekscytonów. Badane struktury złożone są z materiałów dobranych w taki sposób, aby przynajmniej w części z nich był układ pasm drugie typu, czyli w jednym z materiałów zarówno pasmo przewodnictwa jak i pasmo walencyjne były poniżej odpowiadających im pasm w drugim materiale. Taki układ pasm powoduje separację elektronów i dziur, prowadzącą do powstania ekscytonów skośnych w przestrzeni. Autor bardzo umiejętnie wytworzył tego typu zaawansowane struktury kwantowe, a następnie starannie zbadał i przedstawił ciekawe efekty fizyczne wynikające z różnego układu pasm badanych obiektów, na przykład: zmiany prędkości rekombinacji i energii wiązania biekscytonów. Zaobserwowane zostało, między innymi, wydłużenie czasu życia ekscytonów skośnych i zmniejszenie energii wiązania biekscytonów. Bardzo istotne wydaje się, że autor do badania próbek używał różnych technik eksperymentalnych. Na przykład, zastosowano pomiary mikroskopii elektronowej i katodoluminescencji do uwidocznienia struktury wytworzonych obiektów, luminescencji czasowo-rozdzielczej do potwierdzenia rozdzielenia elektronów i dziur oraz badania w funkcji pola magnetycznego w celu wykrycia oscylacji Aharonova-Bohma. W ostatnim z opisanych eksperymentów autor przygotował pierścienie kwantowe, w których mierzył efekt Aharonova-Bohma. Sam efekt jest niezwykle fascynujący i ma znaczenie dla podstaw mechaniki kwantowej, gdyż pokazuje znaczenie fazy funkcji falowej. Znakomita większość eksperymentów w fizyce i chemii dotyka jedynie gęstości funkcji falowej. Tak więc praca ta wnosi niewątpliwie nowe wartości do rozwoju wiedzy z dziedziny fizyki.

Jeśli chodzi o stronę formalną to przedstawiona rozprawa jest dobrze zredagowana, starannie napisana i poprawna pod względem językowym. Przedstawione wyniki są dobrze udokumentowane i zinterpretowane przez autora. Na wysokim poziomie jest także strona graficzna tej rozprawy. W pracy można znaleźć bardzo ładne, przykuwające wzrok obrazy z mikroskopii elektronowej i katodoluminescencji. Pozostałe prezentacje graficzne, w tym wykresy również są bardzo starannie wykonane. Mogę zatem stwierdzić, że doktorant potrafi przedstawić swoje wyniki w sposób ścisły i zrozumiały dla czytelnika. Potrafi prawidłowo przeanalizować i zinterpretować interpretacji przedstawione pomiary oraz jest w stanie wyciągnąć odpowiednie wnioski i przeprowadzić ich dyskusję naukową. Znamionuje to dojrzałość naukową, której oczekujemy od osoby ze stopniem doktora.

Po lekturze niniejszej dysertacji mogę stwierdzić, ze jest ona na wysokim poziomie naukowym, jednak z obowiązku recenzenta muszę wyliczyć pewne jej słabsze strony.

1) Skróty wyrazów pospolitych w języku polskim piszemy tak samo, jak inne wyrazy w zdaniu. Według "Słownika ortograficznego języka polskiego" (PWN, wyd. IV, str. 122) "nie ma żadnego uzasadnienia pisanie skrótu w środku zdania dużą literą". Uwaga ta dotyczy w szczególności skrótu "rys." (czyli rysunek), który autor w większości wypadków napisał nieprawidłowo z dużej litery.
2) W pracy opisano związki potrójne o różnych układach pasm przewodnictwa i walencyjnego, ale nie opisano systematycznie energii tych pasm względem poziomu próżni, przesunięć pasm (band offsetów) itp. W pracy są fragmentaryczne dane umieszczone w różnych rozdziałach, ale nie ma np. zbiorczej tabeli, gdzie można by znaleźć potrzebne parametry i zorientować się, które struktury powinny być pierwszego, a które II typu.
3) Na stronach 25 – 28 przedstawione są funkcje falowe dwóch elektrów z uwzględnieniem spinu. W kilku z nich została dwukrotnie wpisana ta sama konfiguracja spinów $|\uparrow\downarrow\rangle$, co powoduje, że wzory (2.16), (2.17), (2.18), (2.20) i (2.30) są błędne.
4) Przebiegi luminescencji na stronie 60 zostały przeanalizowane poprzez dopasowanie dwóch krzywych wykładniczych. Widać jednak, że te krzywe nie dokładnie oddają przebieg, który zmienia się w sposób bardziej płynny niż dopasowane zależności. Z moich doświadczeń, ten kształt przypomina zanik dwucząstkowy opisany przez tangens hiperboliczny. Tym niemniej wniosek, że strukturach II typu rekombinacja jest wolniejsza, jest widoczny i oczywisty nawet bez analizy matematycznej.
5) Na stronach 67 i 68, dyskutując rozrzut rozszczepienia struktury subtelnej (FSS), autor stwierdza, że nie zależy ona od kształtu i naprężenia, bo w pomiarach AFM nie zauważono rozrzutu kształtów. Polemizowałbym z tym. Zmiana kształtu jest najbardziej oczywistym czynnikiem powodującym rozczepienie. Zaobserwowany rozrzut jest od zera do 0,3 meV. Zero odpowiada idealnej symetrii, a 0,3 meV, to bardzo niewielkie rozszczepienie, prawdopodobnie odpowiadające zniekształceniu, którego nie da się zauważyć w AFM. Poza tym najważniejszy dla FSS jest kształt przekroju, a nie kształt nanodrutu oglądany z boku.
6) Na stronie 74, rys. 30 i poniżej przedstawiono bardzo ładne wyniki zależności energii od rozmiaru kropek kwantowych. Wypadałoby porównać tę zmianę energii z podręcznikowym wzorem na wzrost energii wywołany ograniczeniem kwantowym:

$$E_n = \frac{h^2}{8L^2 m^*},$$

gdzie: L – szerokość studni, m* - masa efektywna.

7) Na stronie 78, podano, że obecność biekscytonów jest dowodem na 0-wymiarowy charakter struktury, tymczasem biekscytony były obserwowane nawet w materiałach objętościowych.

8) We wnioskach autor podaje, że zmierzył wiele nanodrutów, w których widać było oscylacje Aharonova-Bohma. Tymczasem w rozdziale 4.3.7, poświęconym tym wynikom jest tylko jeden wykres energii emisji w funkcji pola magnetycznego, w dodatku mocno zaszumiony. Patrząc na taki wynik, nie dziwi stwierdzenie podane na stronie 100, iż "trudno jest stwierdzić, że obserwujemy oscylacje". Gdyby jednak autor przedstawił wykresy dla kilku zmierzonych nanodrutów, to można by z większą ufnością ocenić, czy oscylację są, czy ich nie ma.

Mimo powyższych niedociągnięć pracę oceniam jako bardzo dobrą. **Aby ocenić wiedzę doktoranta i jego poziom zrozumienia omawianych zagadnień prosiłbym, o przedyskutowanie następujących problemów:**

A) Daną strukturę możemy nazwać "kropką kwantową", jeżeli znajdujące się w niej cząsteczki są ograniczone we wszystkich kierunkach tak, że ograniczenie istotnie wpływa na ich funkcje falowe. Rozmiar obiektu kwantowego porównujemy z promieniem spójności funkcji falowej, albo obserwujemy, czy zmiana energii stanu jest większa od obserwowanej szerokości widmowej. Dobrym dowodem na kwantowość danej struktury jest obserwacja zmiany energii przy zmianie rozmiaru kropki. Zazwyczaj kropki mają średnice od kilku do kilkunastu nanometrów. Tymczasem w pracy przedstawione są struktury mające kilkadziesiąt nanometrów, w dodatku autor podaje, że energie elektronów nie zależały od rozmiaru tych struktur. Na przykład, na stronie 58 podano, że rozmiar nie wpływa na energię badanych kropek CdTe. Na stronie 90, autor pisze, że "Rdzenie nanodrutów mają średnicę od 40 do 60 nm i są zdecydowanie zbyt duże, żeby kwantowy efekt rozmiarowy dla dziur w znaczący sposób wpływał na energię emisji."

   Prosiłbym zatem o odpowiedź: ***Czy takie obiekty mamy prawo nazywać kropkami kwantowymi?***

Tu uwaga: Struktury z rozdziału 4.3, w których (niewątpliwie ograniczone kwantowo) elektrony krążą dookoła dysków zawierających słabo skwantowane dziury, nazwałbym pierścieniami kwantowymi.

B) Nanodruty zakończone są metalowymi czapeczkami (eutektyk na bazie złota). Metal zazwyczaj tworzy z półprzewodnikiem złącze Schottky'ego, które powoduje zubożenie półprzewodnika i wbudowanie pola elektrycznego na głębokość 100 – 300 nm. ***Jak obecność złącza Schottky'ego mogła wpłynąć na otrzymane wyniki?***

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa pana mgr inż. Piotra Baranowskiego zawiera oryginalne wyniki naukowe i spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce " (Art. 187.) i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

Krzysztof Korona