

Warszawa, dn.: 23.10.2023r.

prof. dr hab. Jan Muszalski
Sieć Badawcza Łukasiewicz-
-Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Baranowskiego
pt. „Wytwarzanie i badanie własności optycznych heterostruktur drugiego rodzaju w nanodrutach i
kropkach kwantowych wykonanych z półprzewodników II-VI”
napisanej pod kierunkiem dr hab. Piotra Wojnara
w Instytucie Fizyki PAN

Treść rozprawy i raportowane badania własne autora rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa, raportuje wyniki badań eksperymentalnych półprzewodnikowych heterostruktur drugiego rodzaju w kropkach kwantowych zanurzonych w warstwach i w nanodrutach.

Należy pochwalić wybór akurat tej tematyki o wadze i aktualności, której świadczy przyznanie tegorocznej Nagrody Nobla w dziedzinie chemii.

Badania i idee zapoczątkowane przez tegorocznych noblistów z dziedziny chemii, zostały, w wybranym zakresie, twórczo rozwinięte przez mgr inż. Piotra Baranowskiego w dziedzinie fizyki. Pan mgr inż. Piotr Baranowski w swoich badaniach tak jak nobliści zajmował się kropkami kwantowymi Cd(Se,Te), ale nie w roztworach, a wytwarzanymi metodami epitaksji na podłożach krystalicznych, kropkami kwantowymi zanurzonymi w ciele stałym- w objętościowym kryształcie i w nanodrutach - badał wpływ materiału otaczającego kropkę kwantową na jej własności optyczne i emisyjne.

Wybrany przez mgr inż. Piotra Baranowskiego układ materiałowy Cd(SeTe)/ZnTe i ZnTe/(ZnMg)Te/ZnSe jest szczególnie ciekawy ze względu na wzajemne położenie przerw energetycznych materiału kropki kwantowej i bariery (nieciągłości pasma walencyjnego i przewodnictwa). Dla kropek kwantowych z Cd(SeTe)/ZnTe zmieniając w kontrolowany sposób zawartość selenu od 0% do 17% autor rozprawy pokazał, że może zmieniać układ pasm z typu I na II. Tym samym wpływać na przestrzenną separację nośników – lokalizować elektrony w kropce a dziury w materiale otaczającym QD (tzw. typ II). Natomiast wytwarzając kropki kwantowe ZnTe w nanodrucie (ZnMg)Te autor poprzez otoczenie nanodruta warstwami ZnSe i (ZnMg)Te/ dodatkowo modyfikował przestrzenną lokalizację nośników (elektronów) pozostających na zewnątrz kropki. Udało mu się stworzyć obiekty, w których ładunek dodatni (dziura) była zlokalizowana wewnątrz kropki a ładunek ujemny (elektron) był zlokalizowany na obwodzie kropki. W idealnej realizacji funkcja falowa elektronu była by w formie torusa. Tak zlokalizowana funkcja falowa elektronu czyni struktury wytworzone przez mgr inż. Piotra Baranowskiego szczególnie atrakcyjne dla obserwacji efektu Aharonova-Bohma. Próbę zaobserwowania tego zjawiska podejmuje w swej pracy.

W swych badaniach autor rozprawy wykorzystał samodzielnie wytworzone próbki epitaksjalne. Wymagało to od niego zdobycia wiedzy na temat wzrostu epitaksjalnego i praktycznej umiejętności obsługi reaktora do epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Konieczne jest podkreślenie, że wzrost QD wymaga szczególnych umiejętności kontroli warunków technologicznych osadzanych warstw. Wymagana jest precyzja kontroli grubości warstw z dokładnością do ułamka monowarstwy atomowej. W przypadku osadzania QD z Cd(SeTe) proces ten prowadzony był w dwu połączonych próżniowo komorach dedykowanych oddzielnie do osadzania tellurków i selenków. Tak unikatowa konfiguracja reaktorów była motywowana chęcią uniknięcia niekontrolowanego wbudowywania się pierwiastków grupy VI (Te, Se) tj. tych o dużej prężności par. Z wyzwaniem tym autor rozprawy poradził sobie bardzo dobrze. Do wytworzenia QD z Cd(SeTe) w ZnTe osadzał w pierwszej komorze, (na substracie z GaAs i grubym buforze z ZnTe) 5 monowarstw CdTe przedzielonych jedną pełną, bądź nie, monowarstwą CdSe. Monowarstwa CdSe i tylko ona była osadzana w drugiej komorze, dedykowanej specjalnie do selenków. Tych sześć monowarstw po wygrzaniu, w skutek naprężeń wynikających z $\leq 5\%$ niedopasowania stałych sieci między ZnTe i Cd(SeTe) przekształcało się w kropki kwantowe o maksymalnie 1/6 ($1/6=17\%$) zawartości molowej selenu w Cd(SeTe). O koniecznej precyzji świadczy fakt, że w przypadku osadzenia więcej niż jednej monowarstwy CdSe nie powstają kropki kwantowe.

Po wytworzeniu QD osadzana była 600nm warstwa ZnTe bariery. Fakt powstania QD autor rozprawy potwierdził zarówno pomiarami mikroskopii sił atomowych (AFM) morfologii powierzchni (próbek testowych bez przykrywającej warstwy ZnTe) jak i samodzielnie wykonanymi pomiarami fotoluminescencji (PL) w niskiej (7K) temperaturze (próbek właściwych z przykrywającą warstwą ZnTe). Ponieważ pomiary AFM powierzchni wykazały, że rozmiary QD nie zależą od zawartości selenu, a długość fali emisji w pomiarach PL bardzo silnie, o 600meV pozwoliło to autorowi na postawienie tezy że przesunięcie energetyczne emisji optycznej związane jest nie tylko ze zmniejszeniem się przerwy energetycznej wraz ze wzrostem koncentracji Se w Cd(Se,Te), ale także ze zmianą wzajemnego ułożenia pasm w heterozłączu Cd(SeTe)/ZnTe z typu I na typ II. Potwierdziły to dodatkowo czasowo rozdzielcze badania zaniku fotoluminescencji wykonane również samodzielnie przez autora rozprawy. Czym większa zawartość selenu w QD tym czas zaniku PL był dłuższy. Autor mógł interpretować to jako skutek przestrzennej separacji nośników z powodu obniżenia na skali energii minimum pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego w obszarze QD względem pasm materiału bariery ZnTe, w konsekwencji zamiany złącza typu I (CdTe/ZnTe) na typ II Cd(SeTe)/ZnTe.

Oprócz makroskopowej charakteryzacji heterostruktur z QD Cd(SeTe)/ZnTe mgr inż. Piotr Baranowski wykonał badania μ PL pojedynczych kropek kwantowych. Ponieważ gęstość QD na jednostkę powierzchni jest bardzo duża, rzędu 10^9cm^{-2} wymagało to przygotowania próbek tak by wyodrębnić obszar o średnicy 300nm by w nim znalazła się pojedyncza kropka kwantowa. Wykonano to za pomocą relatywnie prostej i taniej metody, naniesienia warstwy złota na powierzchnie struktury częściowo pokrytą kulkami styropianu o średnicach $\sim 150\text{nm}$. Po rozpuszczeniu kulek styropianowych w warstwie złota powstawały okna, przez które możliwy był optyczny dostęp do pojedynczych QD i wykonanie pomiarów mikro-fotoluminescencji (μ PL). Pomiary te pozwoliły na badania struktury ekscytonów i bieksytonów. W szczególności wykazały że, energia wiązania bieksytonu zmienia stopniowo swój charakter z wiążącego na antywiązący wraz ze wzrostem koncentracji Se w kropkach, co jest konsekwencją przestrzennej separacji nośników w strukturach II rodzaju.

Po przebadaniu własności kropek kwantowych Cd(SeTe) zanurzonych w warstwach ZnTe mgr inż. Piotr Baranowski skoncentrował swoją uwagę na znacznie bardziej złożonych obiektach - kropkach kwantowych zanurzonych w nanodrutach. Pełne trójwymiarowe ograniczenie przestrzenne nośników w obszarze QD uzyskał poprzez osadzenie materiału o węższej przerwie energetycznej jako odcinka nanodrutu (tzw. wstawki), a następnie osadzeniu w kontrolowany

sposób wybranego materiału na płaszczyznach bocznych nanodrutu. Ponownie świadczy to o wysokim stopniu wyrafinowania i precyzji kontroli procesu epitaksjalnego. Autor rozprawy potrafił sprowokować materię do krystalizacji (metodą VLS vapour -liquid-solid) jednowymiarowych obiektów tj. wzrostu na kierunku prostopadłym do podłoża Si(111), a na wybranym odcinku z materiału o mniejszej przerwie energetycznej dla utworzenia QD. Następnie sprowokować kontrolowany wzrost na płaszczyznach bocznych nanodrutu tak by zapewnić pokrycie płaszczyzn bocznych nanodrutu materiałem półprzewodnikowym – takim samym jak rdzeń lub innym. W konsekwencji mógł zapewnić pełne trójwymiarowe ograniczenie przestrzenne dla nośników, a poprzez wybór materiału osadzanego na bokach nanodrutów wybrać czy ograniczenie to ma być nominalnie I czy II rodzaju. Ograniczenie typu I uzyskał dla QD z ZnTe osadzanych w nanodrutach (ZnMg)Te, a ograniczenia typu II uzyskał dla Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te QD/ Zn_{0.90}Mg_{0.10}Te i ZnSe osadzonego na bokach nanodrutu. W tym układzie złącze typu II jest na styku Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te/ZnSe. Dla pasywacji warstwy ZnSe zostały dodatkowo pokryte Zn_{0.90}Mg_{0.10}Te tj. materiałem takim jak rdzeń nanodrutu.

Nanodrut z kropkami kwantowymi zostały poddane szczegółowym badaniom wpięrow SEM/TEM i optycznym PL, później, po wyseparowaniu pojedynczych drutów zarówno μ PL jak i katodoluminescencji. Dzięki temu autor rozprawy wykazał, że dla QD ZnTe/(ZnMg)Te obserwuje pełne trójwymiarowe przestrzenne ograniczenie energetyczne dla nośników, że dla tych kropek kwantowych mimo nominalnie heterozłącza I rodzaju, ale wskutek naprężeń i silnych pól piezoelektrycznych obserwuje separację przestrzenną nośników w obrębie QD co objawia się obecnością linii bieksytonowych w widmie μ PL.

W nanodrutach z otoczką z ZnSe minimum pasma przewodnictwa było w materiale otoczki ZnSe a maksimum pasma walencyjnego w obrębie kropki kwantowej Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te. W konsekwencji w badaniach optycznych obserwowano przestrzenną separację nośników o czym świadczy przesunięcie widma emisji w stronę niższych energii wraz ze wzrostem grubości warstw ZnSe i wzrost czasu zaniku fotoluminescencji dziesięciokrotnie.

Układ kropki kwantowej z Zn_{0.97}Mg_{0.03}Te QD/ Zn_{0.90}Mg_{0.10}Te i otoczką ZnSe osadzonego wewnątrz nanodrutu w idealnym przypadku skutkowałby funkcją falową elektronu w formie totusa.

Jest zatem przykładem układu, dla którego zastawano inżynierię funkcji falowej *par excellence*.

Taki układ jest szczególnie atrakcyjny dla zademonstrowania optycznego efektu Aharonova-Bohma. Próbę zaobserwowania efektu Aharonova-Bohma mgr inż. Piotr Baranowski podjął w wysokich polach magnetycznych i niskich temperaturach. Zaobserwował oscylacje energii emisji w funkcji natężenia pola magnetycznego. Jednakże otrzymane wyniki nie były satysfakcjonujące i mogły tylko sugerować obecność efektu Aharonova-Bohma.

Uwagi szczegółowe o rozprawie

Przedstawiona rozprawa doktorska jest jasno i przejrzysto napisana. Została podzielona na pięć rozdziałów, w których przedstawiono motywację i cel pracy (rozdział 1), wybrane zagadnienia teoretyczne wprowadzające w tematykę (rozdział 2), omówiono techniki eksperymentalne (rozdział 3), przedstawiono wyniki własnych badań eksperymentalnych (rozdział 4) i na koniec przedstawiono konkluzje i podsumowanie (rozdział 5).

Dla czytelnika rozprawy szczególnie pomocny jest rozdział 2 przedstawiający wybrane zagadnienia fizyczne będące przedmiotem badań autora. Rozdział ten rozpoczyna się od omówienia systemu materiałowego półprzewodników II-VI wykorzystywanych w opisanych badaniach. Tu moim zdaniem brakuje „mapy świata” tych półprzewodników. Standardowy wykres szerokości przerwy wzbronionej w funkcji stałej sieci pomógłby czytelnikowi zorientować się we wzajemnych różnicach pomiędzy wykorzystywanymi związkami i ich stopami. Autor rozprawy też mógłby się odwołać do

niego gdy omawia nieliniową zmianę szerokości przerwy wzbronionej w funkcji składu chemicznego związków II-VI (na str. 9, 59, 90).

Podobnie opisanie schematów układu pasm na rys 6.a i b, pomogło by czytelnikowi na początku lektury rozprawy. Co ciekawe podobny rysunek, a zamieszczony w publikacji (*Appl. Phys. Lett.* 117, 113101 (2020)) powstałej na podstawie badań autora zawiera taki prosty opis (Fig. 1a.).

W omawianym rozdziale 2, po krótkim przedstawieniu wybranego przez siebie systemu materiałowego mgr inż. Piotr Baranowski w formalizmie mechaniki kwantowej szczegółowo omawia podstawy fizyczne oddziaływania dwu i wieloelektronowego w kropce kwantowej, oddziaływanie elektron – dziura prowadzącego do powstania ekscytonu i bieksytonów. Informacje te są bardzo pomocne, niewątpliwie porządkują wiedzę czytelnika i pomagają zrozumieć interpretacje otrzymanych przez autora rozprawy wyników eksperymentalnych. Rozdział ten autor kończy informacją o optycznym efekcie Aharonova-Bohma. Próbę zaobserwowania, którego podejmuje w części eksperymentalnej swojej pracy.

W kolejnym 3, nie mniej interesującym rozdziale poświęconym technikom eksperymentalnym autor zaznajamia czytelnika z wyzwaniami, z którymi trzeba się zmierzyć podczas wytwarzania kropek kwantowych metodami epitaksjalnymi i ich późniejszej charakteryzacji. Jednakże szczegóły dotyczące parametrów technologicznych osadzania kropek kwantowych i drutów omówione zostały w poszczególnych podrozdziałach następnego czwartego rozdziału poświęconego własnym eksperymentalnym badaniom. Prace te zostały już szerzej omówionym przeze mnie wyżej.

W tym rozdziale jak i w całej pracy brakuje czytelnikowi opisu trudu badawczego, drogi dotarcia do celu. Pan mgr inż. Piotr Baranowski przedstawia w swej rozprawie wyniki badań optycznych nano-objektów wytwarzanych z atomową precyzją. Opanowanie techniki osadzania kropek kwantowych czy nukleacji nanodrutów na pewno wiązało się z licznymi procesami kalibracyjnymi i licznymi wynikami charakteryzacji struktur próbnych. Z koniecznością związania wielu, często drobnych ale ważnych problemów naukowych. Przedstawienie tych wstępnych wyników podniosło by wartość poznawczą rozprawy. Pozwoliło by też lepiej docenić umiejętność autora samodzielnego prowadzenia pracy naukowej jak również oryginalność podejścia naukowego [1].

Osiągnięte wyniki eksperymentalne zostały już omówione powyżej. Tutaj należy podkreślić jeszcze raz staranność ich opisu i redakcji poświęconemu im rozdziałowi. Każdy z podrozdziałów został opatrzony wstępem wprowadzającym w zagadnienia jak również szczegółową informacją w o wkładzie autora w przeprowadzone badania. Podana jest też informacja o publikacji naukowej raportującej światowej społeczności naukowej otrzymane wyniki. Trzy artykuły zostały już opublikowane, kolejny jest przygotowywany. Poszczególne podrozdziały 4.1-4.3 kończą się też precyzyjnym podsumowaniem, w którym zebrane są wnioski i konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań.

Podobnie całość rozprawy kończy się precyzyjnym podsumowaniem całości przeprowadzonych badań (rozdział 5). Czyni to rozprawę klarowną i niewątpliwie świadczy o wysokiej precyzji myśli autora i zdolności właściwego dostrzeżenia swojego wkładu w światową naukę.

¹ Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, ustawa z dnia 20 lipca 2018 r., DzU. 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668 Art. 187. 1. *Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.*
2. *Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.*

Podsumowanie

Niewątpliwie autor rozprawy imponuje szeroką wiedzą zarówno w dziedzinie wytwarzanie (epitaksji) jak i pomiarów optycznych kropek kwantowych. Tak rozległe badania z oczywistych względów wymagały pracy zespołowej. Wkład własny w badaniach autor szczegółowo wyszczególnia na początku każdego podrozdziału, w którym prezentowane są wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Autor każdorazowo wykonał wzrosty epitaksjalne struktur i wykonywał samodzielnie pomiary optyczne PL, TRPL, μ PL, CL. Był też współautorem interpretacji fizycznej otrzymanych wyników, którą konsultował każdorazowo z promotorem dr hab. Piotrem Wojnarem i innymi doświadczonymi członkami zespołu. Pomiary AFM, TEM, SEM wykonali inni doświadczeni członkowie grupy badawczej.

Pan mgr inż. Piotr Baranowski wniósł znaczny wkład w przygotowanie tekstu publikacji w Applied Physics Letters, która zaliczył do swojego dorobku. W pozostałych był autorem wyników eksperymentalnych, brał udział w przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje.

Dorobek publikacyjny mgr inż. Piotra Baranowskiego składa się z trzech bardzo dobrych publikacji opublikowanych w czasopismach o wysokim współczynniku wpływu (Applied Physics Letters 2020 IF=4.0, Physical Review B 2022, IF=4.904, Nanoscale, 2023 IF=8.307), które raportują badania ujęte w jego rozprawie doktorskiej, w dwu jest pierwszym autorem; trzech publikacji, których uznał za niezwiązane z jego pracą dokorską lub o nie wystarczającym wkładzie własnym. Dwie z tych prac dotyczą kropek kwantowych z materiałów II-VI. Był też uczestnikiem siedmiu konferencji krajowych i zagranicznych gdzie dwukrotnie prezentował swoje wyniki ustnie i sześciokrotnie na plakatach.

Podczas prowadzenia swoich badań był opiekunem praktykantek, studentek z którymi się dzielił wiedzą na temat pomiarów optycznych struktur półprzewodnikowych.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że rozprawa zarówno prezentuje wiedzę ogólną kandydata i prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu badawczego zatem na podstawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, ustawa z dnia 20 lipca 2018 r., DzU. 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668 wnioskuje o dopuszczenie do obrony rozprawy doktorskiej.

Jednocześnie wnioskuje o nadanie stopnia doktora z wyróżnieniem.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Przedstawiona do recenzji rozprawa autorstwa mgr inż. Piotra Baranowskiego wyróżnia się z uwagi na szeroki front badań autora. Autor rozprawy zaangażowany był w dwu różnych zakresach badań fizycznych: epitaksji i pomiarów optycznych heterostruktur. Powszechnie uważa się, że obszary te wymagają na tyle różnej wiedzy, że są angażują dwie różne osoby. Pan mgr inż. Piotr Baranowski samodzielnie w obu odniósł sukces. Pozwoliło mu to na przeprowadzenie oryginalnych badań i opublikowanie wyników w bardzo dobrych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu. Akceptacja do druku przez recenzentów i redaktorów prestiżowych czasopism naukowych jest pierwszym świadectwem zainteresowania światowej społeczności naukowej przeprowadzonymi badaniami i pierwszym świadectwem ich wysokiej jakości.

Epitaksja struktur samorosnących kropek kwantowych i drutów kwantowych metodą VLS należy do najtrudniejszej. Wymaga precyzyjnej kontroli bardzo wielu parametrów technologicznych, min.: prędkości osadzania z dokładnością do ułamka grubości monowarstwy atomowej, znajomości i zrozumienia mechanizmów migracji atomów na powierzchni rosnących warstw, mechanizmu nukleacji: wpływu temperatury podłoża i stosunku strumieni VI/II, stopnia niedopasowania stałych sieci warstw buforowych i materiału kropek kwantowych/drutów kwantowych, wpływu orientacji podłoża. W przypadku osadzania związków i stopów II-VI problemem jest również brak rodzimego

podłoża. Oddzielnym zagadnieniem jest praktyczna znajomość zagadnień ultra wysokiej próżni niezbędna do praktycznej realizacji idei fizycznych. Wykorzystywany układ dwu reaktorów MBE należy niewątpliwie do unikatowych. Dwie oddzielne komory wzrostu dedykowane do osadzania tellurków i selenków pozwoliły osiągnąć sukces, ale obsługa ich była na pewno wyzwaniem. Konieczne jest tu przypomnienie, że autor rozprawy przekładał struktury z komory do komory w celu osadzenia zaledwie jednej, z reguły niepełnej monowarstwy atomowej selenków. Mimo tych wszystkich wyzwań mgr inż. Piotr Baranowski odniósł sukces.

Wykonanie samodzielnie pomiarów optycznych przez doktoranta również wiązało się z wieloma wyzwaniami. Wymagało zdobycia wiedzy na temat układów optycznych i ich oprzyrządowania dla praktycznego wykorzystania w pomiarach PL dla globalnej charakteryzacji otrzymanych próbek, a w przypadku μ PL dla charakteryzacji pojedynczych obiektów kropek kwantowych/nanodrutów. W przypadku pomiarów pojedynczych obiektów kropek kwantowych/nanodrutów konieczna była współpraca z osobami odpowiedzialnymi za przygotowanie próbek do eksperymentu. Trzeba zaznaczyć, że pomiary były wykonywane w niskiej temperaturze 7K. Wymagało to poznania i praktycznej umiejętności wykorzystania wiedzy na temat kriostatów i technik helowych. Wykonanie samodzielnie pomiarów CL kluczowych dla charakteryzacji otrzymanych nanodrutów jest również świadectwem zdobytych umiejętności i wiedzy. Pomiary emisji w polach magnetycznych były wykonane przez mgr inż. Piotra Baranowskiego na Uniwersytecie warszawskim na Wydz. Fizyki. Prawidłowe wykonanie pomiarów na cudzym wyrafinowanym układzie (wysokie pola B i technika ciekłego helu) również świadczą o dużych umiejętnościach autora rozprawy.

Wymienione powyżej przeze mnie niedostatki rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Baranowskiego są mniejszej wagi i nie obniżają mojej wysokiej oceny dysertacji.

Podsumowując powyższe uważam, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie.

