

Prof. dr hab. inż. Grzegorz Sęk  
Katedra Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki  
Politechnika Wrocławska

Wrocław, 21.11.2018

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej pt.**  
**„Właściwości fotoluminescencyjne pojedynczych nanodrutów z ZnTe”**  
**Autorka rozprawy: mgr Małgorzata Szymura**  
**Promotor: dr hab. Łukasz Kłopotowski**

Rozprawa dotyczy badań doświadczalnych nad właściwościami fizycznymi nanodrutów na bazie tellurku cynku o złożonej budowie i z wtrąceniami z innych materiałów grupy II-VI. Autorka prezentuje rezultaty kilku komplementarnych metod pomiarowych, strukturalnych i spektroskopowych, wsparte rozważaniami teoretycznymi. Praca dotyczy jednego z aktualnych zagadnień fizyki fazy skondensowanej, tu w szczególności fizyki heterostruktur półprzewodnikowych związków II-VI w nanoskali.

Dysertacja obejmuje sto dwadzieścia dziewięć stron opisu wraz z bardzo obszerną bibliografią (133 pozycje) oraz spisem dorobku Autorki i streszczeniem w języku polskim i angielskim. Zasadnicza część rozprawy podzielona jest na 8 rozdziałów. Są one poprzedzone krótkim „Wprowadzeniem”, w którym Autorka motywuje podjęcie takiej tematyki, definiuje cele pracy i umieszcza je na tle dotychczasowych badań międzynarodowych. Pierwszy rozdział stanowi niejako wstęp do reszty pracy i zawiera bardzo skrótowy i ogólny opis kilku podstawowych zagadnień: właściwości tellurku cynku i półprzewodników półmagnetycznych, właściwości struktur niskowymiarowych i mechanizmu generacji drugiej harmonicznej.

Rozdział drugi zawiera opis wykorzystanych metod eksperymentalnych, narzędzi badawczych i układów pomiarowych do skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersyjnej promieni X (EDX), katodoluminescencji (CL), fotoluminescencji (PL) i fotoluminescencji rozdzielonej czasowo (TRPL), oraz procesu przygotowania próbek.

Wszystkie kolejne rozdziały od 3 do 7 zaczynają się opisem próbek, dla których wyniki badań w danym rozdziale są omawiane, a kończą krótkim podsumowaniem każdej z tych części. Rozdziały te zawierają autorskie wyniki Pani mgr Szymury. Rozdział trzeci opisuje wyniki SEM i PL dla nanodrutów typu rdzeń-otoczka z (Zn,Mn)Te/ZnMgTe wyhodowanych na GaAs. Rozdział czwarty, najobszerniejszy (ponad 20 stron), dotyczy własności dynamicznych emisji/nośników/ ekscytonów i zawiera głównie wyniki PL i TRPL, także w funkcji temperatury do 100 K, dla niejednorodnych zbiorów nanodrutów hodowanych na podłożu krzemowym w funkcji grubości otoczki z ZnMgTe, uzupełnione danymi z SEM oraz prostym modelem wyjaśniającym obserwowany charakter przebiegów czasowych z zespołów

nanodrutów. W dalszej części przedstawiono także rezultaty badania pojedynczych nanodrutów tego typu dla wybranej z próbek. Ta ostatnia została dalej wykorzystana do badania procesów nieliniowych i zademonstrowania generacji drugiej harmonicznej wiązki wzbudzającej oraz obserwacji emisji wielofotonowej w tego typu strukturach – rozdział piąty. Kolejne dwie części pracy traktują o własnościach kropek kwantowych wytworzonych wewnątrz nanodrutów. W rozdziale szóstym omówiono widma luminescencji kropek CdTe oraz CdMnTe tego typu (wsparte danymi z SEM), ze szczególną koncentracją na identyfikacji linii emisyjnych z pojedynczej kropki kwantowej. Rozdział 7 zaś, dotyczy wyznaczenia rozszczepienia Zeemana w niewielkich polach magnetycznych i dla różnych kierunków pola, celem określenia orientacji przestrzennej nanodrutów i charakteru stanów walencyjnych emitujących ekscytonów. W tym przypadku, dodano również informacje z pomiarów EDX oraz katodoluminescencji, aby określić morfologię obiektów, i móc ją potem powiązać z anizotropią optyczną. Wreszcie, Autorka podsumowuje całą pracę w rozdziale ósmym, w którym zawarła także komentarz na temat przyszłych kierunków jej badań oraz spis swojego dorobku naukowego.

Przedstawiona rozprawa jest obszerną i systematyczną analizą wybranych właściwości nanodrutów otrzymanych na bazie ZnTe oraz pochodnych heterostruktur w formie nanodrutów z otoczką z innego materiału II-VI oraz kropek kwantowych z Cd(Mn)Te w nanodrutach. Wyniki te są zdecydowanie oryginalne – doniesień nt. podobnych struktur jest bardzo niewiele. Istotnym walorem rozprawy jest połączenie wyników badań doświadczalnych z różnych metod, zarówno strukturalnych jak i spektroskopii optycznej, wspartych w kilku przypadkach także modelem i pewną analizą teoretyczną. Subiektywnie, za najciekawsze, ale też wymagające doświadczalnie, uważam wyniki dotyczące identyfikacji kompleksów ekscytonowych w pojedynczych kropkach kwantowych wytworzonych w nanodrutach z ZnTe. (Szkoda tylko, że nie mogły zostać uzupełnione o badania korelacji emisji fotonów, co by mogło jednoznacznie potwierdzić zaproponowaną interpretację.) W tym kontekście jeszcze bardziej zaawansowane są pomiary pojedynczych kropek w polu magnetycznym o różnej orientacji wraz z zaproponowaną metodologią wykorzystania obserwowanej anizotropii w rozszczepieniu Zeemana do określenia orientacji przestrzennej nanodrutów oraz oszacowania stopnia mieszania stanów walencyjnych. Pomimo, że trudne interpretacyjnie (szczególnie dla zbioru nanodrutów obciążonego niejednorodnością morfologiczną), to za wartościowe, a co najmniej stymulujące, uważam też wyniki dotyczące dynamiki nośników/ekscytonów w tego typu strukturach. Autorka podjęła próbę stworzenia jednego spójnego obrazu (choć być może nie jedyne go możliwego) tłumaczącego obserwacje nt. zależności czasów życia od grubości otoczki, zależności temperaturowej intensywności fotoluminescencji oraz charakterystycznych czasów zaniku. Zaś rozdział dotyczący generacji drugiej harmonicznej jest raczej ciekawostką, którą jak rozumiem Autorka się chciała pochwalić, ale nie przywiązywałbym do tego rezultatu aż tak dużego znaczenia praktycznego jak zasugerowano.

Powyższe pokazało, że pani mgr Szymura ma dobrze opanowany warsztat doświadczalny fizyki ciała stałego, wiedzę i doświadczenie z zakresu wytwarzania i badań strukturalnych nanostruktur związków II-VI, potrafi budować modele fizyczne i na ich podstawie interpretować dane eksperymentalne. O znaczeniu wyników i dojrzałości naukowej pani mgr Szymury stanowi także jej dorobek publikacyjny, na który składa się aż 9 artykułów, wszystkie w tematyce rozprawy, w trzech spośród których pani Małgorzata jest pierwszą autorką. W dorobku znajdują się prace w czasopismach o wysokim „impact factor” takich jak *Physical Review B*, *Applied Physics Letters*, *Nanotechnology* czy *Nano Letters*. Ta ostatnia praca, zresztą cytowana już przez innych autorów, została nagrodzona przez Dyrektora IF PAN, jako najlepsza publikacja w roku 2015. Dorobek Pani Szymury jest dodatkowo wzbogacony kilkoma wystąpieniami konferencyjnymi (w tym jeden referat zaproszony).

Praca Doktorska mgr Małgorzaty Szymury jest w ogólności napisana poprawnie merytorycznie, układ pracy jest logiczny, a struktura przejrzysta. Autorka nie ustrzegła się jednak kilku nieścisłości lub niejasności, które wymieniam poniżej:

1. Wyjaśnienie różnic w poszerzeniu pików PL dla różnych próbek w rozdz. 3.3 jest mało satysfakcjonujące? Niejasna jest argumentacja z grubością otoczki, i „przekryciem funkcji falowych nośników z atomami otoczki”? Przy braku efektu rozmiarowego wpływ ten powinien być zanedbywalny?
2. Niejasna jest rola próbki 032613A w rozdz. 4. Z jednej strony, nie pasuje ona parametrami do serii struktur o różnych grubościach otoczki (w jej przypadku grubość otoczki nie mogła być wyznaczona), a akurat tej próbki użyto do pomiarów dynamiki w pojedynczych nanodrutach? Czemu było to niemożliwe dla pozostałych z tych próbek?
3. Zanik „C” z rys. 4.3 odpowiada energetycznie emisji przy ok. 2.32 eV, co przypada na zakres odpowiadający próbce „8 nm”. Jeśli o przesunięciu energii emisji oraz o dynamice decyduje głównie grubość otoczki, to zanik powinien być podobny jak ten dla próbki 8 nm pokazany na rys. 4.4. A tak najwyraźniej nie jest?
4. Czy rozważano inne hipotezy interpretacji niewykładniczego zaniku dla zespołu nanodrutów? Czy próbowano dopasowania funkcją dwuwykładniczą, zakładając po prostu istnienie dwóch dominujących procesów o różnej szybkości? Na przykład, istnienie lokalizacji/pułapki wewnątrz nanodrutu, z której nośniki (być może tylko jednego typu) mogą być uwalniane w podwyższonej temperaturze, zgodnie z wynikiem na rys. 4.10?
5. W rozdz. 4.4, str. 61, zasugerowano, że charakterystyczny czas relaksacji (chłodzenia) nośników, jest najprawdopodobniej znacznie dłuższy niż czas tunelowania do stanów powierzchniowych (ten ostatni określono na ok. 12-31 ps). Jednak w rozdz. 4.5, str. 67, oszacowany czas wychładzania nośników to 14 ps, czyli bardzo zbliżony do czasów tunelowania? Co prawda wyniki dotyczą różnych próbek, ale opierając się na tabeli 4.1 można przypuszczać, że grubość otoczki w próbce 032613A jest jeszcze większa niż w pozostałych, czyli spodziewane czasy tunelowania dłuższe niż 31 ps?

6. Identyfikacja linii emisyjnych z pojedynczej kropki kwantowej jest jak najbardziej prawdopodobna, aczkolwiek poszukiwanie nadmiernych podobieństw w stosunku do kropek epitaksjalnych może być zbyt daleko idące. Energia wiązania różnych kompleksów ładunkowych oraz nachylenie zależności intensywności PL od mocy w zakresie niskiego pobudzenia zależą od szczegółów ograniczenia przestrzennego (także gradientów składów, morfologii, etc.) i kinetyki rekombinacji. Te mogą być znacząco odmienne dla kropek epitaksjalnych CdTe/ZnTe, które mają inny kształt i rozmiar? Rozmiar poprzeczny kropek badanych w rozprawie w próbkach 052010B i 021113A to kilkadziesiąt nanometrów? Jaka jest wysokość tych kropek oraz odległość pomiędzy kropkami z CdTe i CdMnTe w drugiej z próbek?
7. Bardzo pouczające są wyniki EDX przedstawione w rozdz. 7. Czy istnieje jakaś statystyka tych danych? Czy pomiarów dokonano tylko jednokrotnie, dla tego jednego wybranego nanodrutu?

Dodatkowo, z obowiązku wypisuję też poniżej inne drobne usterki, braki w informacji czy błędy językowe, nieistotne jednak (lub drugoplanowe) dla zasadniczej zawartości merytorycznej pracy:

- Podrozdziały wstępne (rozd. 1) są bardzo powierzchowne, wręcz encyklopedyczne, i informacje w nich wydają się być nawet zbyt skromne, szczególnie, jeśli założyć, że czytelnikami pracy będą też młodszy adepci nauki kolejnego pokolenia. Dla przykładu, wartościowa byłaby, choć krótka dyskusja dotycząca różnych źródeł anizotropii polaryzacyjnej emisji, i komentarz o znaczeniu mieszania stanów walencyjnych w porównaniu do kontrastu dielektrycznego. Mieszanie stanów dziur ciężkich i lekkich pojawia się w nieco innym kontekście dopiero w rozdz. 7.
- Dla lepszego zrozumienia warunków pomiarowych, przydatnym w tego typu opracowaniach jest podanie konkretnych modeli zastosowanych urządzeń (przynajmniej głównych z nich, np. dokładny typ fotodetektorów), gdyż Autorka nie specyfikuje niektórych z ważnych parametrów układów eksperymentalnych.
- Z opisu metod doświadczalnych, nie zawsze jasnym jest, które z pomiarów uzupełniających (poza PL) były bezpośrednio wykonywane przez Autorkę rozprawy. Jedynie w przypadku CL wyraźnie podano, kto wykonał pomiary. W pozostałych przypadkach można sądzić, że Autorka osobiście, włącznie z przygotowaniem próbek z pojedynczymi nanodrutami (rozd. 2.5)?
- Nie wiadomo, dla jakich próbek (referencyjnych) wyznaczono zawartość Mn i Mg (str. 38)? Czy to były grube warstwy? Czy można zakładać, że ich składy będą bliskie tych w nanodrutach rdzeń/otoczka wychodowanych w podobnych warunkach?
- Szkoda, że w rozdz. 3.3 nie dokonano, choć przybliżonej analizy ilościowej obserwowanych przesunięć spektralnych? Gdy niedopasowanie sieciowe jest znane, to da się przewidzieć przesunięcia  $E_g$  pod wpływem naprężeń? Analogicznie, dla próbki D można było oszacować, jaki wkład do obserwowanego przesunięcia spektralnego ma zmiana składu (zawartość Mn), a jaki naprężenia?

- Niektóre wtrącone zdania, bez dalszego wyjaśnienia, są nazbyt lakoniczne i sumarycznie nic nie wnoszą, np. str. 18: „Dodatkowo poprzez pomiary korelacji pomiędzy fotonami emitowanymi w poszczególnych liniach możliwe jest określenie mechanizmów pobudzenia kropek kwantowych”.
- Doktorantka skupiła się na analizie rozszczepienia Zeemana, a nie dyskutuje w ogóle przesunięcia diamagnetycznego dla badanych ekscytonów w rozdz. 7? Jest ono najprawdopodobniej niewielkie, ale choć krótki komentarz na ten temat byłby wartością dodaną w rozdziale nt. właściwości magneto-optycznych tego typu kropek, szczególnie w porównaniu do kropek samorosnących z tych samych materiałów?
- Kilka przykładów błędów językowych lub nomenklaturowych, które wynikają najprawdopodobniej z żargonu oraz kalek językowych, którymi się posługujemy w codziennej pracy laboratoryjnej, a których jednak należy stanowczo unikać w opracowaniach pisanych, szczególnie takiej rangi jak rozprawa doktorska: str. 9, „zbudowanych z pierwiastków grup II i VI” („z atomów pierwiastków ...”); str. 10, „w żółtym zakresie widma światła elektromagnetycznego”; str. 25, „fotoluminescencję w pracy ciągłej”, str. 54, i potem kilka razy na kolejnych stronach, „zanik nieeksponencjalny” („niewykładniczy”), str. 66, „w zbczu niskoenergetycznym”, str. 102, „pole magnetyczne przykładano wzdłuż osi”.

Wymienione niejasności oraz drobne usterki o charakterze językowym nie mają jednak wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę całej rozprawy, ani też na jej wartość i znaczenie jako opracowania zawierającego nową wiedzę i oryginalne dane doświadczalne nt. właściwości nanostruktur półprzewodnikowych związków II-VI. Dysertacja wnosi istotny wkład do tego obszaru fizyki i spełnia wszystkie zarówno zwyczajowe jak i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim, dlatego też wnioskuję o dopuszczenie do jej publicznej obrony. Z uwagi zaś na poziom merytoryczny oraz sumarycznie bardzo wysoką jakość naukową uzyskanych rezultatów popartą publikacjami w czasopismach wysokiej rangi z dużym udziałem Autorki rozprawy wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Małgorzaty Szymury.

*Grzegorz Szymura*