Warszawa, 5.03.2021

Prof. dr hab. Czesław Skierbiszewski

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

ul. Sokołowska 27/37

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra inż. Jakuba Płachty pt.

„Wytwarzanie i badania luminescencji nanodrutów z tellurku kadmu o różnych własnościach strukturalnych"

Praca doktorska mgra inż. Jakuba Płachty dotyczy badań nad wytwarzaniem i własnościami optycznymi nanodrutów z grupy II-VI – CdMnTe/CdMgTe. Zainteresowanie dotyczące syntezy nanodrutów półprzewodnikowych motywowane jest ich potencjałem dla przyszłych nanoelektonicznych urządzeń. Wytwarzanie nanodrutów z rożnych materiałów półprzewodnikowych ma długą i bogatą historię z powodu wielu zalet takich jak możliwość badania nanometrycznych jednowymiarowych obiektów o nowych własnościach optycznych i elektrycznych. Do jednej z wad tej technologii zaliczy można brak wystarczającej kontroli nad procesem wzrostu. Dotyczy to nieuporządkowania położeń nanodrutów, jak również (obserwowany również w niniejszej pracy) przypadkowy wybór kierunku wzrostu. Bariery te są systematycznie przełamywane i technologia wytwarzania uporządkowanych nanokolumn zyskuje coraz większe znaczenie dla praktycznych zastosowań takich układów np. w emiterach światła, w fotowoltaice, w układach do rozkładu wody.

W ostatnim dziesięcioleciu nanodruty z grupy II-VI (selenki i tellurki) były intensywnie badane dla zastosowań w ogniwach słonecznych, fotodetektorach, jako źródła pojedynczych fotonów. Badano też ich przydatność dla nowych protokołów obliczeniowych w komputerach kwantowych. Jedną z większych zalet nanodrutów z rdzeniem CdTe jest kompatybilność ich niskotemperaturowego wzrostu z wbudowywaniem się Mn w celu tworzenia stopów CdMnTe (co jest dużym wyzwaniem dla wytwarzania magnetycznych związków III-V).

Mgr inż. Jakub Płachta w swojej pracy doktorskiej koncentruje się na wytwarzaniu i badaniu nanodrutów typu rdzeń-otoczka („core-shell") w następujących konfiguracjach CdTe/ZnMgTe, CdTe/CdMgTe, CdMnTe/CdMgTe. Nanodruty te wytwarzane były metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE – Molecular Beam Epitaxy), charakteryzowane i badane w szeregu eksperymentach takich jak HR-TEM, HR-STEM katodoluminescencja, EDX, fotoluminescencja. Główne wyniki prac powstały na podstawie analizy przejść optycznych wyznaczonych w pomiarach fotoluminescencji (mikro-fotoluminescencji) w funkcji kąta padania wiązki światła oraz kąta pola magnetycznego w stosunku do osi

nanodrutu. Istotnym elementem w pracy doktoranta było zastosowanie istniejącej wiedzy teoretycznej do kompleksowego wyjaśnienia zjawisk optycznych obserwowanych eksperymentalnie.

Praca doktorska mgr inż. Jakuba Płachty składa się z 119 stron i podzielona jest na 7 rozdziałów i bibliografię. Główne wyniki zamieszczone w pracy zostały opublikowane w czterech publikacjach (w Nanotechnology - IF=3.5 oraz Nanoscale – IF=6.9):

(1) P. Wojnar, **J Płachta**, et al. "Growth and optical investigations of high quality individual CdTe/(Cd,Mg)Te core/shell nanowires", Nanotechnology 28, 045207 (2017)

(2) **J. Płachta**, et al. "Magnetic field induced mixing of light hole excitonic states in (Cd,Mn)Te/(Cd,Mg)Te core/shell nanowires", Nanotechnology 29, 205205 (2018)

(3) **J. Płachta**, et al. "Polarization and magneto-optical properties of excitonic emission from wurtzite CdTe/(Cd,Mg)Te core/shell nanowires", Nanotechnology 31, 215710 (2020)

(4) P. Wojnar, **J Płachta**, et al. "Coexistence of optically active radial and axial CdTe insertions in single ZnTe nanowire", Nanoscale 8, 5720 (2016)

W Rozdziale 1 Autor opisuje motywację podjęcia prac nad wytwarzaniem nanodrutów CdTe/CdMnTe oraz układ rozprawy doktorskiej. W Rozdziałach 2 i 3 przedstawiono pokrótce opis struktury pasmowej kryształów CdMnTe w strukturze blendy cynkowej i wurcytu oraz podstawowe techniki eksperymentalne zastosowane do badań. Opisano tam również mechanizm wzrostu VLS (Vapour-Liquid-Solid) nanodrutów metodą MBE.

Rozdział 4 zawiera główne wyniki eksperymentalne zawarte w pracy doktorskiej. W Rozdziale 5 zebrano informacje na temat modeli teoretycznych potrzebnych do obliczeń struktury pasmowej dla poszczególnych rodzajów badanych nanodrutów (wydaje się ze rozdział ten powinien znaleźć się raczej w części wstępnej Rozprawy). Szczegółowe informacje na temat obliczeń na podstawie modeli prezentowanych w Rozdziale 5 znajdują się w Rozdziale 6. W rozdziale 7 autor zamieszcza podsumowanie Rozprawy.

Załączona bibliografia liczy 94 pozycji i świadczy o głębokiej znajomości literatury przez Autora.

Najważniejsze osiągniecia mgra inż. Jakuba Płachty w ramach rozprawy doktorskiej można podsumować następująco:

1. Potwierdzenie ekscytonowej emisji ze stanów lekkich dziur w nanodrutach CdMnTe/CdMgTe dla nanodrutów krystalizujących w strukturze blendy cynkowej.
2. Wyznaczenie wpływu Mn na emisje ekscytonową z nanodrutów CdMnTe/CdMgTe. Porównanie tej emisji dla nanodrutów krystalizujących w strukturze blendy cynkowej i w strukturze wurcytu.

3. Zbudowanie modelu obliczeniowego (dla kryształu o symetrii blendy cynkowej i wurcytu) opisującego obserwowane zjawiska pomiarów mikro-fotoluminescencji w nanodrutach o rdzeniu Cd(Mn)Te z otoczką CdMgTe.

Główny wkład Autora opisany jest w Rozdziale 4 niniejszej Rozprawy. Chciałbym podkreślić duży wkład doktoranta w zbudowanie modelu potrzebnego do obliczeń w celu teoretycznego wyjaśnienia obserwowanych zależności fotoluminescencji badanych struktur (Rozdziały 5 i 6).

Poniżej zamieszczam szczegółowe omówienie zawartości Rozdziału 4 oraz wykaz pytań do Autora.

W Rozdziale 4.1 znajduje się opis wytwarzania nanodrutów CdTe/ZnMgTe. Szczegółowo podano warunki wzrostu MBE dla wytwarzania nanodrutów z wstawkami CdTe umieszczonymi osiowo i radialnie wewnątrz nanodrutu ZnMgTe. Wytwarzanie takich struktur stanowiło przygotowanie do wytwarzania nanodrutów CdTe z otoczką CdMgTe.

Pytania:

1. *W jakiej strukturze krystalograficznej rosły nanodruty CdTe/ZnTe opisane w tym rozdziale?*
2. *Czy mamy pewność (obserwując emisje w energii 2 eV), że wstawka osiowa CdTe w nanodrucie ZnTe (Rysunek 11, strona 31) jest czystym materiałem CdTe?*

W Rozdziale 4.2 opisano wytwarzanie i badania nanodrutów CdTe wytworzonych w otoczce CdMgTe. Pokazano tutaj, że energia emisji z pojedynczego nanodrutu wynosi 1.6 eV co wskazuje, że rdzeń nanodrutu jest zbudowany z czystego CdTe. Pokazano także emisja ta ma bardzo mała szerokość spektralną i jest silnie spolaryzowana liniowo. W rozdziale tym Autor stwierdza, że liniowa polaryzacja fotoluminescencji jest m.in. wynikiem rozszczepienia pasma walencyjnego poprzez naprężenia od otoczki CdMgTe – i pasmo lekkich dziur leży powyżej pasma ciężkich dziur.

Pytanie:

Czy istnieje na to dowód eksperymentalny (dla nanodrutów CdTe/CdMgTe)?

Rozdziały 4.3 oraz 4.4 zawierają informacje na temat wzrostu nanodrutów rozcieńczanych manganem: CdMnTe/CdMgTe odpowiednio w strukturze blendy cynkowej i wurcytu.

W przypadku nanodrutów krystalizujących w strukturze blendy cynkowej pokazano, że w obserwowanej fotoluminescencji o energii 1.6 eV udział bierze stan lekkodziurowy. Zasugerowano, że powodem rozszczepienia pasma walencyjnego jest naprężenie generowane przez otoczkę CdMgTe. Pokazano wyniki symulacji teoretycznych rozszczepienia pasma lekkich i ciężkich dziur w funkcji m.in. grubości otoczki CdMgTe, zawartości Mg (Rysunek 27, str 53).

Pytanie:

Czy istnieją dane eksperymentalne (np. dla nanodrutów z otoczką CdMgTe o składzie 32% prezentowanych na Rysunku 17) potwierdzające jakościowo te rachunki?

Kontrola wzrostu nanodrutów o różnych strukturach krystalograficznych wydaje mi się szczególnie ciekawa. Kontrola wzrostu w fazach blendy cynkowej (ZB) i wurcytu (WZ) może mieć duże znaczenie dla przyszłych zastosowań nanodrutów o zmiennej 'fazie' krystalograficznej - modulowanej pomiędzy blendą cynkową a wurcytem w ramach pojedynczej nanokolumny. W przypadku wzrostu V-L-S z auto-surfaktantem (dotyczy to np. nanokolumn GaAs które są hodowane z kropel Ga) możliwa jest bardzo precyzyjna kontrola przejścia pomiędzy fazą ZB oraz WZ. To co jest istotne, w pracy z grupy prof. J.C. Harmanda, (NanoLetters 2020 – cytowanej przez doktoranta) pokazano, że o wzroście danej fazy krystalograficznej (ZB lub WZ) decyduje jedynie kąt zwilżania kropli Ga znajdującej się na nanokolumnie GaAs.

W przypadku wzrostu nanokolumn CdMnTe/CdMgTe stosujemy krople Au jako katalizatora. Nasuwają się pytania:

1. *Czy wtrącenia blendy ZB w strukturze wurcytu nanodrutu CdMnTe/CdMgTe prezentowane na rysunku 32d (str 61) mogą pochodzić od zmian w wielkości kropli Au (a tym samym może zmienić się kat zwilżania) spowodowanej fluktuacjami dostarczania atomów Cd oraz Te do kropli Au?*
2. *Czy struktura pokazana na rys 32d jest reprezentatywna dla całego nanodrutu (rys 32b)?*
3. *Czy na wytwarzanie nanokolumn o symetrii wurcytu ma wpływ średnica kropel Au wytwarzanych w procesie przygotowania podłoża do wzrostu?*

W **Rozdziale 4.5** umieszczone są interesujące próby zmiany wymiarów nanodrutów poprzez termiczny rozkład rdzeni nanodrutów w maszynie MBE a następnie zabezpieczenie ich poprzez nałożenie otoczek CdMgTe. W wyniku tej procedury udało się otrzymać nanodruty o średnicy rdzenia około 7 nm. Wydaje się jednak, że precyzyjna kontrola tego procesu nastręczała Autorowi wiele kłopotów co w dużym stopniu zaważyło na rozbieżnościach w obserwowanych wynikach eksperymentalnych. Na przykład pokazano, że charakter fotoluminescencji (lekko lub ciężkodziurowy) zależy od długości takich nanodrutów.

Podsumowując, praca doktorska mgra inż. Jakuba Płachty pt. „Wytwarzanie i badania luminescencji nanodrutów z tellurku kadmu o różnych własnościach strukturalnych" zawiera szereg wartościowych danych na temat wzrostu MBE, własności strukturalnych oraz magneto-optycznych nanodrutów CdTe oraz CdMnTe. Zastosowanie 'otoczki' CdMgTe z jednej strony zapewniło wysoką sprawność kwantową wytwarzanych struktur, z drugiej zaś - poprzez naprężenie przyczyniło się do rozszczepienia walencyjnych pasm lekko- i ciężko-dziurowych.

Najciekawszymi elementami prowadzonych prac przez doktoranta jest potwierdzenie ekscytonowej emisji ze stanów lekkich dziur w nanodrutach CdMnTe/CdMgTe (w strukturze blendy cynkowej) oraz pokazanie indukowanego jonami Mn gigantycznego rozszczepienia Zeemana w nanodrutach CdMnTe/CdMgTe o strukturze wurcytu.

Bardzo wysoko oceniam wkład eksperymentalny i umiejętność teoretycznego opisu obserwowanych efektów przez mgra inż. Jakuba Płachtę oraz fakt, że nanodruty do badań wytworzone były w IF PAN.

W pracy znajduje się kilka drobnych literówek. Na przykład na str. 52, W opisie rysunku 26: „Porównanie danych eksperymentalnych z rysunku 26…" – powinno być "… z rysunku 25…"

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgra inż. Jakuba Płachty spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki". Wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

Czesław Skierbiszewski

