

Warszawa, 8 XI 2018

dr hab. Krzysztof Korona, prof. ndzw.

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

ul. Pasteura 5

02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Szymury zatytułowanej
„Właściwości fotoluminescencyjne pojedynczych nanodrutów z ZnTe”**

Praca doktorska pani mgr Małgorzaty Szymury dotyczy właściwości strukturalnych oraz optycznych (w tym zaawansowanych, nieliniowych) nanodrutów ZnTe wyhodowanych na podłożach GaAs i Si. Tematyka nanodrutów rozwija się w ostatnich latach bardzo prężnie, gdyż zainteresowanie fizyków budzą zarówno niskowymiarowe właściwości tych obiektów jak i możliwe ich zastosowania, w szczególności w optyce. Obecnie wiele grup na świecie bada nanodruły z różnych materiałów półprzewodnikowych. Wytwarzane są nanodruły o średnicach od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów i długości nawet kilku mikronów. Różni autorzy przedstawili niezwykle właściwości fotoniczne i elektroniczne zarówno zespołów, jak i pojedynczych nanodrutów. Otrzymano już diody świecące, lasery, detektory i fotoogniwa na bazie nanodrutów. Tak więc przedstawiona praca, w której opisane są różne aspekty emisji światła z tego typu obiektów znakomicie wpisuje się w nurt badań nad właściwościami fizycznymi i optycznymi nowoczesnych materiałów jakimi są nanodruły.

Praca przygotowana została w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych Instytutu Fizyki PAN pod opieką dr. hab. Łukasza Kłopotowskiego. W ramach przeprowadzonych badań doktorantka współpracowała z kilkoma grupami badawczymi w tym z LNCMI z Tuluzi, z UMK z Torunia i z grupą prof. Piotra Kossackiego z Uniwersytetu Warszawskiego. Próbki wyhodowane zostały przy pomocy techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w Instytucie Fizyki PAN, w grupie dr. hab. Piotra Wojnara. Umiejętność współpracy z tak wieloma grupami, w tym zagranicznymi ma istotne znaczenie w nowoczesnych badaniach naukowych i bardzo pozytywnie wpływa na ocenę doktorantki.

Rozprawa doktorska liczy 129 stron i składa się z ośmiu rozdziałów oraz bibliografii. Pierwszy rozdział zawiera informacje o badanych materiałach i stanie wiedzy oraz technologii w dziedzinie. Drugi poświęcony jest metodom pomiarowym. Natomiast wyniki oryginalnych badań autorki przedstawione są w rozdziałach od trzeciego do siódmego. Przy czym wyniki

przedstawione w rozdziałach od czwartego do siódmego zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach. Obiektami badań opisanymi w rozdziałach III, IV i V były nanodrutu posiadające różne otoczki zapewniające wysoką sprawność emisji światła, natomiast w rozdziałach szóstym i siódmym zamieszczono wyniki badań nanodrutów zawierających kropki kwantowe. Przedstawione zostały rezultaty otrzymane dzięki kilku metodom eksperymentalnym. W zasadzie we wszystkich rozdziałach korzystano z mikroskopii elektronowej w tym z katodoluminescencji. W każdym przypadku wykonano też spektroskopię fotoluminescencji, a ponadto zmierzono mikroluminescencję pojedynczych nanodrutów, pomiary czasowo-rozdzielcze i polaryzację światła. Przedstawiono też badania nieliniowych właściwości optycznych (w rozdziale piątym) i efektu Zeemana (w rozdziale siódmym). Podsumowanie pracy zamieszczone zostało w rozdziale ósmym. Liczne wyniki eksperymentalne przedstawione przez autorkę spięte są tezą, że nanodrutu posiadają wiele nietrywialnych własności optycznych i fizycznych, w tym takie, które dają nadzieję na zastosowania, na przykład, w konwersji światła podczerwonego na widzialne.

Załączona bibliografia liczy 133 pozycje, co pokazuje, że autorka posiada niezłą znajomość literatury.

Przedstawiony też został **dorobek naukowy autorki** liczący 9 prac, z czego pani Małgorzata Szymura jest pierwszą autorką 3 prac. Dorobek jest znaczący tym bardziej, że wiele prac zostało opublikowanych w prestiżowych czasopismach jak Nano Letters czy Physical Review. Jedną z ciekawszych jest publikacja z Nano Letters zatytułowana "Spin Splitting Anisotropy in Single Diluted Magnetic Nanowire Heterostructures", która według Web of Science była cytowana 12 razy. Wyniki z tej pracy stały się podstawą siódmego rozdziału rozprawy doktorskiej, gdzie przedstawiono między innymi wyniki bardzo trudnych pomiarów polaryzacji światła emitowanego przez pojedyncze nanodrutu. Ogólnie prace pani Szymury były cytowane 47 razy. Jak widać osiągnięcia pani Szymury są doceniana przez środowisko naukowe. Ja również uważam, że praca ta zasługuje na uznanie, w szczególności od strony eksperymentalnej. Mój podziw wzbudziły między innymi pomiary pojedynczych nanodrutów przedstawione w rozdziałach trzecim i czwartym. Ja osobiście też wyszukiwałem pojedyncze nanodrutu pod mikroskopem i zapamiętałem to jako bardzo znużająca pracę, tymczasem autorka wyszukała i zmierzyła po kilkadziesiąt nanodrutów w kilku przypadkach.


Rozprawa doktorska jest starannie napisana, poprawna pod względem językowym i dobrze zredagowana. Także elementy graficzne jak schematy układów eksperymentalnych i wykresy są bardzo ładnie wykonane. **Z obowiązku recenzenta muszę jednak wyliczyć pewne słabsze strony rozprawy.**

- A) W rozdziale 1.6 autorka przedstawia równania elektrodynamiki rozszerzone na przypadek nieliniowy. Natężenie pola elektrycznego i polaryzacja ośrodka słusznie zostało oznaczone jako wielkości wektorowe. Jednak gdy przechodzimy do zależności nieliniowych wtedy albo należy wyższe składowe współczynnika podatności zapisać jako tensory, albo ograniczyć się do skalarnego zapisu samych wartości. Zapis zastosowany w równaniach (1.17), (1.19) i (1.20), gdzie wielkości wektorowe podnoszone są do drugiej potęgi stając się skalarami, a następnie przyrównywane są do wielkości wektorowych, jest nieprawidłowy.
- B) Generacja wyższych harmonicznych na ogół silnie zależy od kierunku rozchodzenia się fali świetlnej względem kierunków krystalograficznych. W takim wypadku kierunek wektora falowego ma istotne znaczenie i w równaniach opisujących to zjawisko występują iloczyny skalarne wektora przemieszczenia światła i różnicy wektorów falowych. Autorka zamiast tego w równaniu (1.21) wstawiła iloczyn wielkości skalarnej (drogi) i wektora, przez co występuje tam konieczność obliczenia funkcji sinus z wielkości wektorowej i dzielenie przez wektor. Obie operacje są niezdefiniowane z punktu widzenia matematyki.
- C) W rozdziale trzecim autorka zgromadziła dużą liczbę danych z pojedynczych nanodrutów i przedstawiła w postaci histogramów. Niestety podane na ich podstawie wartości odchyleń standardowych wydają się być kilkukrotnie zaniżone. Na przykład, na rysunku 3.4 dane dla próbki D rozrzucone są w zakresie 50 meV, z moich obliczeń otrzymałem odchylenie standardowe 10 meV, a autorka podaje 2 meV. Podobny problem występuje w przypadku danych przedstawionych na rysunkach 3.6 i 3.8.
- D) W rozdziale czwartym jako uzasadnienie różnych czasów zaniku dla poszczególnych nanodrutów autorka podaje rozrzut grubości otoczki. Zapewne fluktuacje grubości mają znaczenie, ale dodać tu należy możliwości występowania defektów w nanodrutach i w otoczkach, różne średnice nanodrutów i inne możliwe przyczyny.
- E) W rozdziale piątym przedstawione są wyniki pokazujące generację drugiej harmonicznej między innymi w funkcji długości fali lasera i jego mocy. Niestety podano jedynie moc średnią, podczas gdy istotna jest moc w impulsie lasera. W rozdziale tym nie ma informacji o częstoci repetycji i długości impulsu. Czy to był ten sam laser, który wykorzystywano do pomiarów czasowo-rozdzielczych?
- F) Jestem pełen podziwu zarówno dla eksperymentu jak i teorii przedstawionej w rozdziale siódmym, jednak chciałem zwrócić uwagę, że wielkość j_{hh} występująca w równaniu (7.1) jest momentem pędu dziury, a nie jej spinem.

Mimo tych niedociągnięć pracę oceniam jako bardzo dobrą. **Aby ocenić wiedzę doktorantki i jej poziom zrozumienia omawianych zagadnień prosiłbym, o odpowiedź na następujące pytania.**

- 1) W rozdziale czwartym, w założeniach do wyprowadzenia równania (4.3) autorka stwierdza, że żaden z kierunków x , y , z nie jest wyróżniony. W przypadku nanodrutu założenie to wydaje się sprzeczne z intuicją. Chciałbym prosić o numeryczne porównanie rozmiarów nanodrutu ze spodziewanymi wielkościami fizycznymi charakteryzującymi ruch elektronu i uzasadnienie powyższej tezy.
- 2) W rozdziale piątym zaobserwowano silną generację drugiej harmonicznej w materiale, który deklarowany jest jako kubiczny. Tymczasem materiał kubiczny ze względu na wysoką symetrię ma bardzo małe współczynniki podatności wyższych rzędów. Obserwuje się też, na przykład w dla InP, że materiał, który w przypadku objętościowym ma strukturę blendy cynkowej, gdy rośnie w postaci nanodrutów przyjmuje strukturę wurcytu. Czy mamy pewność, że badane w rozdziale piątym próbki miały strukturę blendy cynkowej?
- 3) W rozdziale szóstym zaobserwowano, że kropki w nanodrutach mają szersze linie niż kropki epitaksjalne. Jako jedyne wyjaśnienie podano 'nieporządek elektrostatyczny' na powierzchni. Prosiłbym o wyjaśnienie, jak taki nieporządek wpływa na szerokość linii pojedynczej kropki. Potencjał statyczny powinien zmieniać energie stanów kwantowych, a nie szerokość linii emisyjnej.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa pani mgr Małgorzaty Szymury 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" i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony. Ponadto biorąc pod uwagę, że fragmenty pracy ukazały się w bardzo dobrych czasopismach i spotkały się ze sporym zainteresowaniem środowiska wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Małgorzaty Szymury.


Krzysztof Korona