

prof. dr hab. Maria Kamińska  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytetu Warszawskiego  
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sergiia Trushkina  
pt. „High-Pressure Spectroscopy of ZnX:Cr<sup>2+</sup> (X=S, Se, Te) Crystals and  
InP-based Multiple Quantum Wells”**

Praca doktorska Pana mgr Sergiia Trushkina pt. „High-Pressure Spectroscopy of ZnX:Cr<sup>2+</sup> (X=S, Se, Te) Crystals and InP-based Multiple Quantum Wells” dotyczy badań metodami spektroskopii optycznej przy zastosowaniu ciśnień hydrostatycznych oraz modelowania wymienionych w tytule pracy materiałów.

Motywacją dla podjęcia badań domieszki chromu w wybranych związkach grup II-VI było według mgr Trushkina zainteresowanie półprzewodnikami domieszkowanymi chromem jako materiałami na lasery z zakresu średniej podczerwieni, zaś badania struktur wytwarzanych na bazie InP podjął on w celu konstrukcji czułego sensora ciśnienia hydrostatycznego, którego potrzeba pojawiła się w trakcie badań pierwszej grupy materiałów.

Chrom wprowadzony do materii skondensowanej wykazuje przejścia wewnątrzcentrowe, które ze względu na konfiguracje spinowe odpowiednich stanów chromu nadają się do pobudzenia emisji wymuszonej. Po raz pierwszy idea ta została zrealizowana w 1960r., kiedy skonstruowany został laser rubinowy, czyli laser wykorzystujący przejścia w domieszce chromu, będące źródłem emisji w obszarze światła czerwonego o długości fali 694,3 nm. Obecnie przejścia wewnątrzdomieszkowe chromu w ZnSe, ZnS, CdMnTe i CdSe wykorzystuje się jako laserowe źródła światła w obszarze średniej podczerwieni, pracujące w temperaturze pokojowej. Lasery z zakresu średniej podczerwieni (2-8μm) znajdują zastosowania przede wszystkim w celach medycznych, militarnych, obróbki związków polimerowych oraz w sensorach gazów. Lasery na bazie ZnSe, ZnS, CdMnTe i CdSe z chromem mają w tym zakresie widmowym szeroką konkurencję w postaci laserów kaskadowych, laserów ze związków mieszanych na bazie PbTe, lasera hel-neon oraz całej rodziny laserów wykorzystujących zjawiska nieliniowe. W szeregu zastosowaniach lasery na bazie wspomnianych związków II-VI z chromem są wybierane ze względu na relatywnie niski koszt, niewielkie wymiary, możliwość sterowania w obszarze widmowym 1.9-3.9μm i wysoką, dochodzącą do 70% wydajność. Uzyskiwane moce wyjściowe osiągają nawet około 15W. Lasery sprzedawane są przez szereg firm, tym niemniej trwają intensywne prace mające na celu rozwój laserów z domieszką chromu. Prace te nakierowane są na poszerzenie obszaru emisji w kierunku dalszej podczerwieni przez poszukiwanie nowych półprzewodników, w

tym mieszanych, z grup II-VI. Rozwoju oczekuje się też przez zastosowanie materiałów nanokrystalicznych. Trwają badania nad bezpośrednim elektrycznym wzbudzeniem emisji. Przeprowadzone pierwsze prace w tym kierunku wykazały już akcje laserowe, otwierając drogę dla optycznie i elektrycznie pompowanych laserów opartych na domieszkowanych metalami przejściowymi strukturach z kwantowym uwięzieniem [1].

Jak widać front badań światowych jest dość daleko do przodu w stosunku do tematyki podjętej przez mgr Trushkina, który analizuje luminescencję klasycznych materiałów II-VI domieszkowanych chromem, za jakie należy uznać ZnS, ZnSe i ZnTe.

Jak zostało to już wspomniane, praca Pana mgr Sergiia Trushkina składa się z dwóch wyraźnie wyodrębnionych części. Pierwsza dotyczy właściwości luminescencyjnych półprzewodników ZnS, ZnSe i ZnTe domieszkowanych chromem, łącznie z zależnościami od ciśnienia. Druga część dotyczy właściwości luminescencyjnych układów wielostudni kwantowych hodowanych na podłożu z InP. Zgodnie z tym, co Autor pisze we Wstępie rozprawy, w pierwszej części pracy zamiarem było zbadanie zależności struktur luminescencji chromu w ZnS, ZnSe i ZnTe w zależności od ciśnienia hydrostatycznego. Celem drugiej części było zaproponowanie i kalibracja nowego sensora ciśnienia, o czułości większej od standardowo stosowanego rubinu, i wykazującego luminescencję w obszarze widmowym zbliżonym do badanej luminescencji chromu, co pozwalało na znaczące zwiększenie komfortu pomiarów wykonywanych w pierwszej części pracy.

W rozprawie doktorskiej Pana mgr Sergiia Trushkina znajdujemy kolejno:

1. Wstęp, w którym Autor uzasadnia podjęcie swoich badań oraz w kilku zdaniach opisuje zawartość poszczególnych rozdziałów.
2. Rozdział 2, w którym zawarte zostały podstawowe informacje dotyczące oddziaływania elektron-sieć i efektu Jahna-Tellera oraz informacje zaczerpnięte z literatury na temat właściwości optycznych wprowadzanych przez domieszkę chromu do związków II-VI, łącznie z istniejącym opisem tej domieszki w ramach teorii pola ligandów, z uwzględnieniem efektu sprzężenia z modem tetragonalnym drgań sieci i sprzężenia spin-orbita.
3. W rozdziale 3 opisany został wpływ ciśnienia hydrostatycznego na materiały półprzewodnikowe i ich struktury kwantowe w postaci studni kwantowych. Ponadto w rozdziale tym znalazł się szeroki opis metody pomiarowej z zastosowaniem ciśnień hydrostatycznych przy użyciu kowadeł diamentowych. W szczególności omówione zostały istniejące sensory ciśnienia i ich parametry. Autor wskazał na duże niedogodności pomiarowe prowadzonych przez siebie badań, wynikające z zastosowania do pomiaru ciśnienia kryształu rubinu. Główny problem brał się z niedopasowania

obszaru spektralnego widm mierzonych i widma sensora, co skutkowało koniecznością każdorazowej przebudowy układu przy zmianie próbka/sensor, w konsekwencji zwiększając czas i niepewność pomiarową. W końcu tego rozdziału znajdujemy opis znanych dotąd właściwości luminescencyjnych w ciśnieniach hydrostatycznych kryształów InP i wielostudni kwantowych na ich bazie.

4. Rozdział 4 przedstawia powtórnie cele pracy, teraz może już lepiej opisane, bo w oparciu o przedstawione do tej pory informacje.
5. Rozdział 5 zawiera opis próbek. Kryształy objętościowe ZnS, ZnSe i ZnTe domieszkowane chromem otrzymane zostały w laboratoriach Lawrence Livermore National Laboratory w USA oraz w Oddziale 1 Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Wielostudnie kwantowe na bazie InP wyhodowane zostały techniką MBE w EPSRC National Centre for III-V Technologies, University of Sheffield w Wielkiej Brytanii. Autor nie precyzuje, czy były to struktury przypadkowe, czy też hodowane na potrzeby tej pracy.

Rozdział 5 kończy wstępną część pracy, która zajmuje wyjątkowo dużą objętość, sięgającą połowy całej pracy.

6. Rozdział 6 zawiera wyniki eksperymentalne i ich dyskusję. W pierwszej części tego rozdziału mgr Sergiy Trushkin przedstawił wyniki eksperymentalne swoich pomiarów absorpcji i luminescencji kryształów ZnS, ZnSe i ZnTe domieszkowanych chromem oraz pomiary luminescencji tych kryształów poddanych działaniu ciśnień hydrostatycznych. W rozdziale tym zawarta jest również dyskusja otrzymanych wyników, w tym zmian parametrów materiałów pod ciśnieniem. W szczególności opisane są również i przedyskutowane wyniki luminescencji 1.25 eV chromu w ZnSe, której natura jest mniej znana niż luminescencji w okolicach  $2\mu\text{m}$ . Autor związał ją z przejściami  $^3T_1-^5T_2$  chromu w konfiguracji  $d^4$ . W drugiej części rozdziału 6 zawarte są wyniki pomiarów luminescencji trzech struktur wielostudni kwantowych InAsP/InGaP, InAsP/InGaAsP i InAsP/InP. W szczególności Autor zmierzył te struktury w funkcji mocy, temperatury i ciśnienia. Pokazał, że można je stosować jako sensory ciśnienia dla niskich temperatur w zakresie 10K do ponad stu kelwinów, a dla struktury InAsP/InP do temperatury pokojowej. Dla temperatur poniżej 100K badane materiały okazały się być sensorami o efektywności około dwukrotnie większej od kryształu rubinu. Niestety nie ma porównania struktury InAsP/InP z kryształami rubinu w temperaturze pokojowej – wielce prawdopodobne, że wynika to z bardzo słabej pracy badanej struktury w tej temperaturze, natomiast rubin zachowuje swoje wąskie linie emisji nawet powyżej temperatury pokojowej.

7. Rozdział 7 zawiera podsumowanie uzyskanych wyników.

Praca Pana mgr Sergiia Trushkina zawiera wiele wyników pomiarów luminescencji wykonywanej pod ciśnieniem hydrostatycznym. Jest to zawsze trudny eksperyment i wymagający dużo umiejętności i czasu. Należy docenić wysiłek włożony w otrzymanie wyników badań.

Niestety sama tematyka badań, jak wspomniałam to już wcześniej, nie mieści się w głównym nurcie badań prowadzonych współcześnie i w zakresie podstawowej tematyki pracy, czyli badań domieszki chromu w związkach II-VI wraca mocno do lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. To wtedy badane były domieszki metali przejściowych w półprzewodnikach grup II-VI i wtedy już do ich opisu stosowany był model pola ligandów, włączający oddziaływanie spin-orbita oraz efekt Jahna-Tellera. Wtedy też ugruntowała się świadomość relaksacji sieci krystalicznej w procesach wzbudzeń zlokalizowanych domieszek, jakimi są metale przejściowe; przy czym w procesach jonizacji domieszki dominujące są relaksacje pełnosymetryczne, zaś wzbudzeniom wewnątrzcentrowym towarzyszy również relaksacja niepełnosymetryczna. W tym kontekście opisywane szeroko przez Pana mgr Sergiia Trushkina różnice we współrzędnych konfiguracyjnych, dla których zachodzą procesy absorpcji i luminescencji, są powtórzeniem opisów znanych od lat. Co więcej, Autor opisując podstawową badaną emisję  ${}^5E-{}^5T_2$  chromu niesłusznie ogranicza się do przejść zachodzących tylko na przekroju jednej osi we współrzędnych konfiguracyjnych. Proces rozważany jest przecież w przestrzeni dwuwymiarowej (dwuwymiarowego modu  $\epsilon$ ), w którym stan wzbudzony nie wyróżnia żadnej konfiguracji zdystorsyjowanej (pracujemy w tzw. reżimie dynamicznego efektu Jahna-Tellera). Toteż podejście przedstawione na str. 69 uważam za błędne. Ponadto długa dyskusja prowadzona przez Autora na temat wpływu oddziaływania Jahna-Tellera na kształt widma emisji  ${}^5E-{}^5T_2$  chromu też już była prowadzona ponad trzydzieści lat temu, co więcej krysztaly ZnS miały lepsze właściwości i bez ciśnień wykazywały trzeci pik świadczący o niezerowej stałej oddziaływania spin-orbita. W części pracy dotyczącej domieszki chromu za najważniejsze i oryginalne uważam otrzymane zmiany parametrów pasm z ciśnieniem, w szczególności obserwację wzrostu oddziaływania spin-orbita w wyniku ciśnień hydrostatycznych w ZnSe:Cr. Ponadto Autor przypisał naturę luminescencji 1.25 eV chromu w ZnSe, uznając ją jako związaną z przejściami  ${}^3T_1-{}^5T_2$  chromu w konfiguracji  $d^4$ . Argumenty swoje mógłby wzmocnić rozważając znak zmian parametru położenia odpowiedniego widma z ciśnieniem oraz sprawdzając położenie poziomu Fermiego w badanej próbce – może możliwe byłoby wykluczenie konfiguracji  $d^5$ ? Ogólnie Autor wykazuje dobre zrozumienie problemów zlokalizowanych centrów domieszek metali przejściowych w półprzewodnikach, ale po doktoracie można oczekiwać zrobienia większego kroku do przodu w stosunku do zastanej sytuacji, tym bardziej, że Autor odwołuje się do konieczności badań

półprzewodników domieszkowanych chromem w kontekście ich zastosowań w laserach.

W części pracy dotyczącej sensorów ciśnienia ze struktur wielostudni kwantowych na bazie InP przedstawione zostały wyniki pomiarów luminescencji tych struktur w funkcji mocy, temperatury i ciśnienia. Autor dopasował zależności temperaturowe oraz zależności ciśnieniowe położenia pików do istniejących modeli. W celu uproszczenia procedury odczytu ciśnienia przy pomocy proponowanych sensorów zaproponował ujednoliczoną formułę odczytu ciśnienia na podstawie położenia pików luminescencji. Sama idea zastosowania struktur niskowymiarowych do pomiaru ciśnienia pojawiła się już w pracy z udziałem W. Trzeciakowskiego w 1996r. [2], natomiast Panu mgr Sergiyowi Trushkinowi zawdzięczamy bardzo dobre dopracowanie pomysłu. Za osiągnięcie pracy uznać należy wykazanie, że badane sensory są około czynnika dwa bardziej efektywne od stosowanego standardowo sensora z rubidu. Niestety ta zaleta dotyczy tylko obszaru temperatur do 100K, co wyklucza powszechne zastosowanie badanych struktur jako sensory ciśnienia w temperaturze pokojowej. Tym niemniej użycie ich w laboratoriach przy pomiarach niskotemperaturowych może okazać się w szeregu przypadkach wygodniejsze od użycia sensora z rubinu.

Praca napisana jest po angielsku. Język pracy jest nierówny, tzn. miejscami pracę czyta się dobrze, ale w pracy są zdania zupełnie niezrozumiałe dla recenzenta, w niektórych zdaniach użyto zaś złych sformułowań, choć można się domyśleć, co Autor ma na myśli. Przykładami są sformułowania typu: „interaction spin Hamiltonian”, „unsolved problems in the knowledge system”, „results of the preliminary ambient-pressure absorption”, „especial profit”, „PL line width extension”, „processes which were succeeded”, „the use of the obtained calibration curve provide for very small error”, „problem about the nuclei motion”, „this correlation can be shown rigorously”, „there obtained two coinciding values of the adiabatic potential are obtained” – to przykłady z pierwszych 11 stron pracy, która liczy stron 108.

Podsumowując, moja ogólna ocena przedstawionej mi do recenzji pracy jest zadowolająca. Niestety w moim odczuciu brak jest w przedstawionej pracy przełomowych wyników, ale są takie, które trochę porządkują istniejącą sytuację w badaniach domieszki chromu (określenie natury luminescencji 1,25eV chromu w ZnSe) oraz wskazują na możliwość wykorzystania sensorów ciśnienia wykonanych z wielostudni na bazie InP w temperaturach do około 100K, kiedy stosujemy detektor emisji pracujący w zakresie 1-2eV. Autor wykonał szereg eksperymentów luminescencji w ciśnieniach hydrostatycznych do 100kbar, zaliczanych do eksperymentów trudnych. Opracował otrzymane wyniki stosując modele teoretyczne i dopasowując obserwowane zależności. Rezultaty pracy doktorskiej Pana mgr Sergiya Trushkina zostały opublikowane w czasopiśmie z

listy filadelfijskiej, były również prezentowane na konferencjach międzynarodowych. Rozprawa spełnia warunki stawiane pracom doktorskim i podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i tytule w zakresie sztuki. Zgodnie z Artykułem 13 tej Ustawy praca została przygotowana pod opieką promotora i stanowi oryginalne rozwinięcie problemu naukowego luminescencji chromu w półprzewodnikach grup II-VI, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Pana mgr Sergiya Trushkina w zakresie opisu centrów zlokalizowanych w półprzewodnikach, a także wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia przez niego pracy naukowej.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Sergiya Trushkina do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

[1] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, Ch. Kim, *Progress in Cr<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> doped mid-IR laser materials*, Laser & Photon. Rev. 4, No. 1, 21–41 (2010) / DOI 10.1002/lpor.200810076

[2] T.P. Sosin, W. Trzeciakowski, M. Hopkinsom, *InAsP quantum wells as pressure calibrants*, 23rd-International-Conference-on-the-Physics-of-Semiconductors. 1996: 3279-82 vol.4, World Scientific, Singapore, Singapore

Marie Kamińska

Warszawa, 23 stycznia 2011 r.