

Warszawa, 19 sierpnia, 2026

Prof. dr hab. Izabella Grzegory

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

ul. Sokołowska 29/37

01-142 Warszawa

Email: izabella@unipress.waw.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

Quantum Emitters in MOVPE-Grown Layered Boron Nitride

autorstwa Pana mgr Piotra Tatarczaka

Promotor: Dr hab. Johannes Binder

Ogólna charakterystyka Doktoranta i recenzowanej Rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim, w klasycznej formie monograficznego opracowania stanowiącego spójny opis przeprowadzonych badań naukowych. Prezentacja oryginalnych wyników badań (Rozdziały 4,5 i 6, str 77 - 155) poprzedzona jest rozdziałami wstępnymi (Rozdziały 1 i 2, str. 7 – 59) oraz opisem zastosowanych metod badawczych (Rozdział 3, str. 61 – 76) . *Na uznanie zasługuje precyzyjna specyfikacja bezpośredniego wkładu Autora pracy i roli Jego współpracowników tak ważnej dla uzyskania pełnego obrazu i możliwości interpretacji badanych zjawisk.* Ze specyfikacji tej wynika, że **Autor specjalizował się w badaniach spektroskopowych (spektroskopia Ramana, fotoluminescencja, funkcja korelacji drugiego rzędu), a także w processingu warstw hBN istotnym dla wytwarzania badanych obiektów fizycznych. Jest to wkład zasadniczy w odniesieniu do tematyki recenzowanej rozprawy.**

Doktorant jest aktywnym pracownikiem naukowym Laboratorium Struktur Warstwowych Wydziału Fizyki UW kierowanego przez Prof. Andrzeja Wysmołka. Wyniki badań publikuje wraz ze współpracownikami, w renomowanych periodykach naukowych. Jest współautorem 11 publikacji, cytowanych blisko 100 razy (h-indeks 6, WoS). Bezpośrednio do doktoratu odnoszą się 4 prace (jedna opublikowana w Adv. Funct. Mater., a 3 w przygotowaniu). W trzech artykułach Doktorant jest pierwszym autorem. Do doktoratu odnosi się również kierowany przez Pana Tatarczaka grant NCN PRELUDIUM 21 oraz stypendia doktoranckie w ramach projektów NCN SONATA 16 oraz NCN OPUS 17. Doktorant zaprezentował wyniki swoich badań na międzynarodowych konferencjach naukowych w formie 6 referatów oraz licznych prezentacji plakatowych. *Jakość tych prezentacji została zauważona na najważniejszych konferencjach naukowych w dziedzinie półprzewodników azotkowych poprzez przyznanie nagród Best Student Award (ICNS 14, Fukuoka, Japonia) oraz Best poster Award (IWN 2022, Berlin, 2022).* Został również wyróżniony jako znakomity nauczyciel na Wydziale Fizyki UW.

Pan Tatarczak odbył dwa staże naukowe w renomowanych grupach badawczych na Uniwersytecie w Montpellier (Prof. B. Gil i G. Cassabois) oraz w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN (Prof. Cz. Skierbiszewski).

Zawartość Rozprawy

Praca poprzedzona jest krótkim wstępem (**Motivation**), w którym Autor uzasadnia wybór tematyki i jej ważność w kontekście rozwoju technologii kwantowych. Podkreśla rolę hBN i jego politypów (czyli warstwowego BN – jak w tytule) jako kryształu mogącego zawierać centra defektowe będące emiterami pojedynczych fotonów nawet w temperaturze pokojowej, co ma podstawowe znaczenie dla zastosowań.

Następnie, Autor zwięźle prezentuje strukturę swojej Rozprawy (**Thesis Structure**), omawiając zawartość poszczególnych rozdziałów oraz potrzebę ich zamieszczenia w celu uzyskania spójnego obrazu badanych zagadnień, wykazania znajomości teoretycznych i eksperymentalnych podstaw zgłębianej tematyki, a także w celu stworzenia pewnej domkniętej całości mającej również, walor dydaktyczny.

Pierwszy z dwóch rozdziałów wstępnych (**Introduction to Quantum Emitters**) zawiera opis podstaw fizycznych, zastosowań oraz realizacji źródeł pojedynczych fotonów (SPEs). Specjalna uwaga jest poświęcona takim źródłom jak kropki kwantowe czy defekty punktowe, które występują lub mogą zostać wykreowane intencjonalnie, w materiałach półprzewodnikowych. W rozdziale omówione są defektowe centra barwne w typowych półprzewodnikach o hybrydyzacji sp^3 . Na uwagę zasługuje bogaty przegląd literatury, który mimo zwięzłości opisu (pożądanego w rozdziale wstępnym), dobrze wspiera funkcje edukacyjne.

W rozdziale tym jest również miejsce dla wskazania fundamentalnych przewag dwuwymiarowego kryształu hBN o hybrydyzacji sp^2 nad klasycznymi półprzewodnikami jak Si, SiC, GaN, czy AlN: jak brak wewnętrznego odbicia, reakcja na naprężenia, czy niewystępowanie złamanych wiązań.

Stan wiedzy na temat SPE w hBN jest krótko omówiony z przywołaniem odpowiednich źródeł literaturowych. Jest to ważny element gdyż stanowi tło dla oceny oryginalności wyników zaprezentowanych w Rozprawie. W tym też miejscu wskazana jest ważna zaleta hBN w stosunku do innych kryształów 2D to jest możliwość uzyskania SPE również w temperaturze pokojowej w odróżnieniu od np. dichalkogenidków metali przejściowych (TMDs), wymagających warunków kriogenicznych.

Kolejny rozdział wstępny (**Introduction to Layered Boron Nitride**), jest ciekawą prezentacją warstwowego BN (LBN) będącego oryginalnym pomostem pomiędzy klasycznymi półprzewodnikami III-N, a materiałami 2D. Autor wskazuje ważne zalety LBN jako związku III-N (np. stabilność termiczna i chemiczna) oraz jako grafitopodobnego kryształu warstwowego (atomowo gładkie warstwy nieprzenikalne dla tlenu i wody). Cechy te, wraz z szeroką przerwa energetyczna czynią LBN krytycznie ważnym elementem heterostruktur 2D, gdyż zabezpiecza on aktywne elementy przed wpływem otoczenia i kontaminacją.

Następnie, Autor analizuje politypy LBN będące konsekwencją różnych możliwych układów warstw BN o strukturze plastra miodu, z hybrydyzacją sp^2 . Pokazane są ważne cechy fizyczne wynikające z symetrii warstwowych kryształów, możliwe zastosowania tych właściwości, a także metody identyfikacji politypów BN. Dla kompletności, do opisu włączone są również wysokociśnieniowe fazy BN: cBN –

supertwardy BN o strukturze blendy cynkowej oraz wBN – BN o strukturze wurcytu. Obie odmiany charakteryzują się hybrydyzacją sp^3 .

W dalszej części, Autor charakteryzuje **właściwości wibracyjne** wynikające z symetrii poszczególnych politypów, i ich związek z procesami optycznymi dla dwóch przykładowych politypów hBN i rBN, istotnych dla przedmiotu badań w ramach doktoratu. Omawia **specyficzne cechy struktury pasmowej** monowarstwy BN oraz kryształu hBN w relacji do obserwowanych widm fotoluminescencji. Część rozdziału dotycząca własności fizycznych podsumowana jest wskazaniem **szeregu ważnych zastosowań** LBN wynikających z niezwykłych cech tego kryształu.

Metody wzrostu opisane są zwięźle, ze wskazaniem przewag i niedostatków poszczególnych metod. Szczególna uwaga jest poświęcona metodzie MOVPE, jako że właśnie tą metodą zostały wytworzone materiały badane w ramach doktoratu. Autor uzasadnia wybór tej metody jako kompromisowy ze względu na jakość kryształu (najwyższa dla kryształów objętościowych), czystość (najwyższa dla PA MBE), rozmiar próbek (największy dla MOVPE) oraz prędkość wzrostu (największa dla MOVPE).

Ważną częścią ogólnej prezentacji Rozdziału 2 jest **omówienie stanu wiedzy o emiterach kwantowych** LBN, gdyż stanowi ono punkt odniesienia dla oceny oryginalności ocenianej pracy. Autor omawia naturę i cechy centrów barwnych w LBN w szerokim zakresie widmowym (od UV do IR), kładąc szczególny nacisk na **emitery pojedynczych fotonów w zakresie widzialnym 1,6 – 2,4eV**, gdyż na tych właśnie obiektach koncentruje się oryginalna część rozprawy. Wcześniej, Autor zwraca uwagę na interesujące centrum emitujące w obszarze niebieskim (2,85eV dla hBN), które jest związane z domieszką węgla, ale wymaga aktywacji za pomocą wiązki elektronowej. To pozwala na kontrolowane lokalizowanie takich centrów.

PYTANIE: Czy w trakcie swoich badań nad tworzeniem pęcherzyków (bubbles) za pomocą bombardowania elektronami, Autor obserwował takie centra?

W **opisie centrów widzialnych 1,6-2,4eV**, Autor zwraca uwagę na sposoby uzyskiwania opisywanej emisji (wygrzewanie w różnych atmosferach gazowych lub plazmie, bombardowanie wysokoenergetycznymi cząstkami lub jonami), co pozwala stawiać hipotezy o naturze badanych defektów lub ich kompleksów. Pokazane są również metody pozycjonowania omawianych emiterów bazujące na stosowaniu masek grafenowych, zlokalizowanym bombardowaniu jonami (FIB) lub napromienianiu impulsami laserowymi, a także nanoindentacji za pomocą ostrzy AFM. Ważną dla tej pracy cechą jest czułość LBN na deformację, w wyniku której można uzyskać pożądaną emisję.

Oprócz zbioru defektów punktowych, często związanych z obecnością węgla, i ich kompleksów mogących stanowić źródła SPE, Autor zwraca uwagę na interesującą hipotezę wiążącą obserwowane bogate spektra emisji z rekombinacją w parach donor-akceptor, co uzasadnia dyskretny charakter obserwowanych pików emisyjnych i odległości wynikające z dyskretnych serii odległości między jonami domieszek. Omawiane centra widzialne mogą znaleźć ważne zastosowania w technologiach kwantowych, co jest ciekawie zasygnalizowane przez Doktoranta, z podaniem odnośnych źródeł literaturowych. **W tym miejscu, Autor analizuje przewagę metody MOVPE w odniesieniu do możliwości kontrolowania rodzaju i właściwości widzialnych centrów barwnych w hBN**, poprzez uziarnianie warunków wzrostu i/lub operacje technologiczne na gotowych warstwach BN.

Doktorant podkreśla, że **kreowanie widzialnych centrów barwnych w BN podczas wzrostu MOCVD nie zostało jeszcze dostatecznie zgłębnione, co czyni to pole badań nowatorskim i perspektywicznym.**

Dalej, wspomniane są najważniejsze metody uzyskiwania pożądanych parametrów emisji SPE: intensywności, czy energii fotonu. Podkreślona jest rola naprężenia i pola elektrycznego jako narzędzi przydatnych do sterowania własnościami emiterów kwantowych w LBN.

Autor zauważa, że pomimo intensywnych wysiłków w kierunku zbadania i wykorzystania źródeł SPE w LBN, **pozostaje szereg fundamentalnych problemów (jak np. stabilność emisji), rozwiązanie których jest niezbędnym warunkiem dla zastosowań w technologiach kwantowych.** Przytoczone są główne naturalne mechanizmy obniżające jakość emiterów i zaanonsowane jest badanie związanych z nimi zjawisk w **Rozdziale 4**, zawierającym wyniki oryginalnych badań Doktoranta.

Ważnym elementem opisu emiterów kwantowych w LBN jest przykład wakansji borowej V_B^- , która jest defektem aktywnym spinowo. Na tym przykładzie, Autor przybliża zjawisko wykrywanego optycznie rezonansu magnetycznego (ODMR). Jedną z ważniejszych metod selektywnego wytwarzania wakansji borowych jest **bombardowanie termicznymi neutronami. Sterowanie własnościami emiterów za pomocą tego narzędzia jest zaanonsowane przez Doktoranta jako zawartość Rozdziału 6 tej rozprawy.**

Kolejnym aspektem bezpośrednio odnoszącym się do zakresu badań Autora w ramach doktoratu, są **makroskopowe defekty morfologiczne w formie pęcherzyków deformujących sieć krystaliczną LBN** i związane z tymi deformacjami zjawiska fizyczne. Kończąc Rozdział 2, Autor przybliża pojęcie pęcherzyków, odnosi się do literatury obejmującej te defekty w płatkach eksfoliowanych z materiału objętościowego, a następnie przechodzi do analizy LBN wytworzonego w swojej grupie badawczej metodą MOCVD, pod kątem występowania omawianych defektów morfologicznych. **Jest to zapowiedź zawartości Rozdziału 5.**

W **Rozdziale 3** rozprawy zawarty jest **opis metod badawczych** wykorzystanych w doktoracie. Wyszczególnionych i opisanych jest *11 metod technologicznych i charakteryzacyjnych*, włącznie z **metodą MOVPE**, za pomocą której wykonane były wszystkie próbki badane w ramach doktoratu.

Jak wspomniałam wcześniej, **Autor specjalizował się** w badaniach spektroskopowych (spektroskopia Ramana, fotoluminescencja, funkcja korelacji drugiego rzędu), a także w processingu warstw LBN istotnym dla wytwarzania badanych obiektów fizycznych, jak formowanie pęcherzyków w LBN, za pomocą bombardowania elektronami.

W opisie metody MOVPE uwagę zwraca istotny wkład grupy badawczej Doktoranta w rozwój, optymalizację oraz zrozumienie mikroskopowych procesów zachodzących podczas wzrostu kryształu LBN. Jest to dobry punkt wyjścia do **Rozdziału 4: Characterization and Engineering of Visible Single-Photon Emitters**. Badanie zależności własności fizycznych LBN z metody MOCVD, a w szczególności cech powstających w kryształach emiterów kwantowych (defektów) od warunków wzrostu, stanowi dominującą treść oryginalnej części pracy.

Znakomite wrażenie czyni bezpośrednia dostępność szerokiego spektrum zaawansowanych metod charakteryzacyjnych, co pozwala uzyskać możliwie pełny obraz badanych przez Doktoranta zjawisk. Jak już wspomniałam, autorstwo lub współautorstwo w wykonaniu eksperymentów wzrostu i niektórych pomiarów jest sygnalizowane przez Autora z najwyższą starannością.

Oryginalną część rozprawy, stanowiącą właściwy opis wyników badań Autora w ramach doktoratu, otwiera **Rozdział 4: Characterization and Engineering of Visible Single-Photon Emitters (str. 77-119).**

We wstępie do tego rozdziału, Autor zauważa, że z uwagi na organiczny prekursor boru, warstwy BN otrzymane metodą MOVPE zawierają nieintencjonalną domieszkę węgla, tworzącą aktywne optycznie centra. Autor uważa to za zaletę i dobrą perspektywę dla technologii kwantowych.

PYTANIE: Czy nieintencjonalnie wprowadzana domieszka może być elementem powtarzalnej technologii w skali nanometrycznej?

W tym miejscu, **Doktorant specyfikuje w jakim zakresie jego badania są oryginalne w stosunku do istniejących już doniesień.** *Ten zakres to inżynieria widzialnych centrów SPE w warstwach LBN na szafirze otrzymywanych metoda MOVPE.* Autor zauważa, że podobne badania były prowadzone dla warstw na metalicznych foliach.

Autor anonsuje w części wstępnej **Rozdziału 4**, że w swojej pracy koncentruje się na centrach zielonych w zakresie 2,25 – 2,32 eV, obserwowanych wcześniej dla materiału objętościowego po wygrzewaniu w atmosferze związków węgla i/lub tlenu. Zapowiada, że w dalszych częściach nastąpi opis wyników badań własności warstw hBN w zależności od temperatury, przepływu prekursora TEB oraz grubości warstw, pod kątem występowania i cech fizycznych zielonych emiterów kwantowych.

Potem następuje opis 12 próbek hBN wytworzonych metodą MOVPE na podłożach szafirowych, według starannie opracowanych wcześniej w Laboratorium, procedur. Próbki podzielone są na 3 grupy, w obrębie których uzmienniony jest jeden parametr: temperatura, przepływ TEB lub liczba cykli TEB/NH₃ przekładająca się na finalną grubość warstwy.

Badanie zależności od temperatury wzrostu (1300 i 1400°C, próbki T1300 i T1400, odpowiednio) wykazało, że wraz ze wzrostem temperatury następuje wyraźna poprawa jakości strukturalnej warstwy oraz istotne zmniejszenie prędkości wzrostu. Ta konkluzja jest poparta przekonującymi wynikami pomiarów XRD i spektroskopii Ramana, a także obrazami mikroskopowymi SEM.

UWAGA: Jest napisane (w przekładzie): **Spadek tempa wzrostu przy wyższej temperaturze jest związany ze wzrostem jakości BN.** Wydaje się, że raczej: Wzrost jakości jest wynikiem mniejszej prędkości wzrostu, która z kolei wynika z obniżonego tempa nukleacji w wyższej temperaturze.

Jest również napisane (w przekładzie): Wolniejsze tempo wzrostu materiału wyższej jakości może wynikać z niższego stężenia defektów w strukturze, które mogłyby działać jako punkty startowe dla wzrostu kolejnych warstw atomowych.

PYTANIE: Czy zostały zidentyfikowane takie centra nukleacji? Co się dzieje, jeśli podłożem jest monokrystal hBN?

Mapowanie fotoluminescencji w zakresie widmowym 2,01-2,32eV wsparte analizą spektralną jasnych punktów na mapach wykazało istotne różnice we własnościach optycznych warstw otrzymanych w 1300 i 1400°C. W warstwach z wyższej temperatury obserwuje się wyraźne, jasne punkty na ciemnym tle podczas gdy w warstwach z niższej temperatury te jasne punkty występują na silnym jednorodnym tle świecenia związanego z wysoką koncentracją defektów. Również analiza widm emisji z tych punktów: linii podstawowych oraz ich powtórzeń fononowych, wskazuje, że centra defektowe w warstwach z wyższej temperatury otoczone są uporządkowanym materiałem krystalicznym. Taki wynik jest spójny z oceną jakości strukturalnej warstw i wynikających z różnic w tej jakości, konsekwencji.

W celu dokładnego zbadania punktowych emiterów w próbce T1400 i innych otrzymanych w tej temperaturze z uzmiennionymi warunkami wzrostu, Autor opracował procedurę analityczną uwzględniającą korektę tła, identyfikację lokalnych maksimów emisji, a także kryteria filtrujące pod kątem przydatności emiterów kwantowych.

W wyniku analizy okazało się, że materiał badany w tej pracy wykazuje oryginalne cechy w porównaniu z danymi na temat emiterów w hBN z metody MOVPE. Prawie wszystkie centra barwne emitowały w zakresie zielonym 2,25-2,32 eV w odróżnieniu od typowej sytuacji, gdzie dominował kolor żółty. Ponadto obraz spektralny oraz gęstość znalezionych emiterów były podobne do charakterystyk materiału objętościowego poddanego wygrzewaniu w atmosferze zawierającej węgiel i/lub tlen. Jest to kolejne potwierdzenie wysokiej jakości strukturalnej badanego LBN w porównaniu do innych doniesień dotyczących LBN z metody MOVPE. **Analiza zielonych emiterów dla LBN hodowanego na podłożach szafirowych metoda MOVPE stanowi oryginalny wkład w stan wiedzy o emiterach kwantowych w hBN (LBN).**

PYTANIE: Czy można wskazać specyficzną cechę procesu MOVPE badanego w tej pracy, odróżniającą ten proces od procesów opisywanych w literaturze, dających materiał zawierający żółte emitery?

Dokładna analiza widmowa pozwoliła wydzielić trzy grupy emiterów: 2,26, 2,28 i 2,31 eV (razem 92 emitery z emisją zero fononową, ZPL), co wskazało na złożoną i zróżnicowaną naturę centrów defektowych i ich otoczenia w kryształach.

Autor analizuje obserwowane widma również pod względem szerokości połówek, co ma znaczenie dla spełnienia kryterium nierozróżnialności emitowanych fotonów. Analiza pełnych widm (ZPL i PSB) pozwoliła wydzielić trzy typy emiterów z różnym wkładem „fononowym”. Jeden z tych typów, chociaż bardzo rzadki, wykazuje dominujący wkład emisji bezfononowej i bardzo wąski pik. Jest on uznany za najbardziej obiecujący dla zastosowań kwantowych. Wykazuje jednak cechy niestabilności.

Analiza statystyczna objęła 120 emiterów Typu 1 i 120 emiterów Typu 2. Analiza potwierdziła, że badane centra stanowią dwie oddzielne grupy i najprawdopodobniej są tworzone przez różne defekty i/lub różne otoczenie sieciowe (w tym, politypy LBN).

PYTANIE: Algorytm opracowany przez Autora, pozwolił wybrać 92 emitery z emisją ZPL. Dlaczego teraz analizowane jest 240 emiterów?

W podrozdziale 4.5 **Quantum Properties of Green Emitters**, analizowane są funkcje korelacji 2 rzędu mierzone przez Autora we współpracującym Laboratorium, dla 20 emiterów zielonych z próbki T1400. **Okazało się, 12 centrów wykazało pożądane własności typowe dla emiterów pojedynczych fotonów $g^{(2)}(0) < 0.5$, w temperaturze pokojowej.** Autor przyznaje, że pomiar był prowadzony dla próbki T1400 poddanej procesom formującym pęcherzyki, które mogą modyfikować cechy emiterów poprzez m.in. efekty interferencyjne i lokalne naprężenia.

PYTANIE: Co ograniczało możliwość zmierzenia funkcji korelacji przed wytworzeniem pęcherzyków, a następnie, po tej procedurze?

Chociaż pomiary w niskiej temperaturze (1,7K) okazały się technicznie trudne ze względu na straty optyczne w oknach kriostatu, zostały one przeprowadzone dla wyselekcjonowanych ultrastabilnych emiterów, również po wykreowaniu pęcherzyków. Analiza czasowa energii emisji pozwoliła stwierdzić, że tylko nieliczne centra wykazywały stabilność energii emisji w czasie. W pozostałych obserwowane były fluktuacje, a więc niestabilny charakter emiterów. Szerokość pików ok. 20 meV przewyższała o rząd wielkości charakterystyki zielonych emiterów generowanych w materiale objętościowym poddanym wygrzewaniu. Z drugiej strony, funkcje korelacji $g^{(2)}(0) = 0.02(-0.02+0.05)$ wskazywały na wysoką czystość badanych centrów jako emiterów pojedynczych fotonów.

W konkluzji tych rozważań, Autor ocenia cechy badanych centrów pod kątem ich realnej przydatności w technologiach kwantowych jako ciągle niewystarczające ale podobnie jak to się stało w przypadku emiterów w materiale objętościowym, podatne na optymalizację.

Poszerzenie fononowe linii emisyjnych (**4.6 Temperature-Dependent Broadening of Green Emitters**) jako kluczowa charakterystyka emitera kwantowego, było badane poprzez pomiar i analizę temperaturowych zależności widm fotoluminescencji dla wybranego centrum w próbce T1400, w zakresie temperatur do 230K.

Autor identyfikuje główne mechanizmy związane z oddziaływaniami elektron – fonon, wpływające na położenie energetyczne pików ZPL oraz na ich szerokość połówkową. Wnioskiem ogólnym jest, że obserwowane zależności temperaturowe są typowe dla materiału o wysokiej koncentracji defektów i silnym rozpraszaniu widmowym.

PYTANIE: Ewolucja położenia pików wykazała niemonotoniczny charakter zmian w funkcji temperatury. Dla obszaru niskich temperatur, Autor wiąże ten fakt z fluktuacjami położenia pików obserwowanymi dla niestabilnych emiterów. Dlaczego do tego badania wybrany został emiter o takim właśnie charakterze?

PYTANIE: Poszerzenie pików było badane dla temperatury pokojowej (sekcja 4.5). Czy otrzymane zależności w zakresie do 230K i ich ekstrapolacje są spójne z wynikami dla temperatury pokojowej?

Niezwykle ważną częścią rozprawy są podrozdziały (sekcje) **4.7, 4.8, 4.9 i 4.10**, ponieważ dotyczą one optymalizacji procesów wzrostu LBN pod kątem uzyskania jak najlepszych charakterystyk zielonych emiterów kwantowych.

Sekcja **4.7 Growth-Dependent Structural Properties of BN**, zawiera wyniki pomiarów rentgenowskich oraz spektroskopii Ramana dla serii 10 próbek z uziemiennym przepływem organicznego prekursora boru (TEB) – seria F, oraz serii próbek z uziemienną ilością cykli przetęczeń NH₃/TEB – seria P.

PYTANIE: Próbki T1400, F15 i P600 wydają się być otrzymane w tych samych warunkach. Grubości ich wynoszą odpowiednio: 17,5 nm, 15,8nm oraz 13,9 nm. Co jest główną przyczyną niepowtarzalności wyników?

Pomiary rentgenowskie wykazały poprawę jakości warstw w miarę wzrostu ich grubości. Z drugiej strony, materiał prawie w każdym przypadku zawierał 2 lub trzy odmiany politypowe BN. Pomiary ramanowskie wskazały na podobny stopień uporządkowania w skali lokalnej dla warstw otrzymanych w tym samym przepływie TEB, niezależnie od ich grubości (powyżej 10nm) . Dopiero uziemiennienie

przepływu TEB doprowadziło do istotnej zmienności zarówno położenia modu E_{2g}^{high} , jak i szerokości połówkowej odpowiednich pików. **Ustalono, że optymalną wielkością przepływu TEB z punktu widzenia jakości widma ramanowskiego jest 13-15 sccm.** Lokalne uporządkowanie kryształu stanowi otoczenie dla defektów punktowych formujących badane w tej pracy, centra barwne. Dlatego ten wynik ma znaczenie dla optymalizowania, w dalszej części rozprawy, cech zielonych emiterów kwantowych. To zagadnienie jest rozważane w Sekcji **4.8 Growth-Controlled Formation of Green Emitters.**

Seria próbek P100 – P1000 (rosnąca grubość, w funkcji ilości cykli NH_3/TEB) była charakteryzowana poprzez pomiary fotoluminescencji i jej mapowanie podobnie, jak w **Sekcji 4.4.** Rozumowanie prowadzone było przy założeniu *a priori*, że domieszką istotną dla tworzenia zielonych centrów barwnych jest domieszka węgla. Dlatego też efekty obserwowane na mapach PL dla warstw o rosnącej grubości: zwiększenie ilości jasnych punktów, zwiększenie zintegrowanej intensywności emisji, Autor powiązał z zawartością węgla w próbkach i rozważał możliwość wzmożenia procesów wbudowywania się tej domieszki, wobec nadliniowej zależności zintegrowanej PL w funkcji grubości. Analiza morfologii powierzchni (AFM), wykazała rosnącą szorstkość wraz ze wzrostem grubości, co jakościowo mogło uzasadniać wzmożone tworzenie defektów punktowych. Posługując się eksperymentalną zależnością zintegrowanej intensywności PL od grubości oraz prostym modelem matematycznym, Autor wymodelował zależność koncentracji emiterów od grubości warstwy.

PYTANIE: Autor wspominał wcześniej, że zielone emitery były generowane w hBN również poprzez wygrzewanie w atmosferze tlenu. Czy istnieją modele teoretyczne lub inne dane odróżniające centra węglowe od centrów związanych z tlenem?

Następnym krokiem było zbadanie wpływu przepływu prekursora boru TEB, na proces tworzenia zielonych emiterów. Badana była seria 5 próbek: F10 – F20, z rosnącym przepływem TEB, a sposób badania był analogiczny jak dla serii P: PL i mapowanie PL. Silna liniowa zależność zintegrowanej PL (znormalizowanej względem grubości warstw) od przepływu TEB potwierdziła przyjęte założenie, że defekty punktowe tworzące badane centra barwne są związane z domieszką węgla. Używając wyprowadzonej wcześniej (dla serii P100-P1000) zależności (proporcji) prawdopodobieństwa generacji defektu od grubości warstwy oraz modelowania matematycznego, *Autor wyprowadza sparametryzowaną (2 parametry dopasowania) zależność gęstości centrów barwnych od efektywnego parametru w (wzór 4.30), zawierającego grubość warstwy oraz przepływ TEB– wzór 4.28. **Otrzymana zależność dobrze opisuje wyniki eksperymentalne i jest zaproponowana jako podstawa „inżynierii tworzenia zielonych emiterów kwantowych podczas wzrostu LBN metodą MOVPE”.***

Kryterium optymalizacyjne stanowi maksymalna gęstość dobrze rozdzielonych emiterów punktowych. Dla tego kryterium została określona wartość parametru w_{max} , wiążącego przepływ TEB i optymalną dla tego przepływu grubość warstwy.

Doktorant rozsądnie dyskutuje ograniczenia swojego modelu, między innymi fakt, iż został on opracowany dla określonej sytuacji eksperymentalnej (geometria reaktora, prekursor boru) i nie ma uniwersalnego charakteru. Ponadto zauważa, że optymalizacja ze względu na gęstość emiterów nie uwzględnia ich właściwości decydujących o przydatności w technologiach kwantowych.

Ten problem jest dyskutowany w następnej sekcji **4.9 Engineering of Quantum Emitter Properties.**

W celu zbadania czystości emiterów jako źródeł pojedynczych fotonów, Autor analizował funkcje korelacji $g^{(2)}(\tau)$ dla serii F10-F17 oraz próbki P1000, po 10 emiterów z każdej próbki, w temperaturze pokojowej. Ta krótka, ale konkluzyjna analiza pozwoliła na krytyczne zweryfikowanie wyników optymalizacji ze względu na gęstość i wniosek, że o jakości kwantowej badanych emiterów decyduje wielkość przepływu TEB, że nie powinna ona być zbyt wysoka dla uniknięcia nadmiernego zdefektowania sieci krystalicznej niszczącego czystość emiterów punktowych. .

Analiza fotostabilności badanych centrów (**4.10 Photostability of Green Emitters**), wykazała, że frakcja stabilnych centrów rośnie wraz z grubością warstw, co Autor wiąże z zabezpieczającą od wpływów zewnętrznych, rolą wierzchnich warstw w stosunku do położonych głębiej.

PYTANIE: Czy byłoby pomocne zastosowanie pod koniec wzrostu, zmniejszonego przepływu TEB, żeby zredukować ilość defektów w górnych warstwach, i przy okazji, zweryfikować postawioną tezę?

Rozdział 4 jest syntetycznie podsumowany przekonująco wskazując, że ***zaproponowany sposób analizy pozwala na opracowanie procedur optymalizacyjnych procesu wzrostu LBN metoda MOVPE, ze względu na ilość i jakość zielonych emiterów kwantowych związanych z domieszką węgla.***

W Rozdziale 5 (**Boron Nitride Bubbles for Single-Photon Emitters**), badane są wspomniane we wstępnym Rozdziale 2, pęcherzyki i ich przydatność jako emiterów kwantowych.

Już we wstępie do tego Rozdziału, Doktorant dokładnie określa swój oryginalny wkład w badanie procesu powstawania, a zwłaszcza intencjonalnego wytwarzania pęcherzyków, które stanowią interesujący rodzaj obiektów w cienkowarstwowych układach fizycznych. Generowanie pęcherzyków w BN z metody MOVPE na podłożach szafirowych za pomocą wiązki elektronowej było przedmiotem pionierskich badań w grupie Autora (ref. [17]), a ich wytwarzanie w ściśle określonych miejscach jest ważnym i oryginalnym wkładem Doktoranta. Potwierdza to publikacja: **“Deterministic hBN Bubbles as a Versatile Platform for Studies on Single-Photon Emitters.”** Adv. Funct. Mater. 36, no. 24 (2026), której Pan Tatarczak jest pierwszym autorem.

Na początku Rozdziału 5, Autor omawia mechanizmy powstawania pęcherzyków w układach ultracienkowarstwowych i wskazuje na specyfikę układu LBN-szafir zawierającego sieć zmarszczek (pofałdowań) umożliwiającą dostęp gazów do interfejsu szafir-BN. Ze względu na tę specyfikę, możliwe jest formowanie „pęcherzyków” nienaprężonych, o trwałych kształtach zdeterminowanych geometrią sieci zmarszczek, niewrażliwych na ciśnienie uwięzionego gazu (molekularnego wodoru), zachowujących swą formę nawet w niskich temperaturach (nawet poniżej punktu skraplania wodoru). Następnie, prezentowana jest analiza kształtu pęcherzyków różnych wielkości, prowadzona na podstawie obrazów i profilowania AFM. Pokazane jest, że granice (kształt podstawy) są określone geometrią sieci zmarszczek, a kształt pionowy pęcherzyków nie poddaje się opisowi za pomocą klasycznych modeli tworzenia pęcherzyków w materiałach 2D, zakładających szczelność granicy.

Autor zauważa, że pęcherzyki mogą się łączyć i, że największe z nich wykazują bardziej typowe własności i wrażliwość na ciśnienie, podczas gdy nie jest to istotne dla małych obiektów badanych w dalszej części pracy.

Ważną część Rozdziału 5 stanowi Sekcja **5.3 Bubble-Mediated Single-Photon Emission Enhancement**, w której Autor stosując metodę mapowania fotoluminescencji i spektroskopię Ramana, bada wpływ pęcherzyków na własności optyczne warstw LBN.

W dalszej części, Autor opisuje swój precyzyjny eksperyment w kierunku wykazania wzmocnienia emisji i wnioskowania na temat mechanizmów tego wzmocnienia m.in. wyeliminowania wpływu wiązki elektronowej w obszarach płaskich. Obserwowane istotne (do 25 razy) wzmocnienie występowało jedynie w obszarze pęcherzyków.

Doktorant podkreśla zalety badanego układu: pęcherzyki wygenerowane za pomocą wiązki elektronów w układzie szafir – LBN otrzymany metoda MOVPE. W szczególności podkreśla brak wymagania transferu oraz rolę pęcherzyków jako markerów identyfikujących pole badań, a także wysoką stabilność pęcherzyków jako obiektów fizycznych.

Rozważane są dwa możliwe mechanizmy obserwowanego wzmocnienia emisji: naprężenia lub efekty interferencyjne. Do weryfikacji posłużyły mapy modu ramanowskiego E_{2g}^{high} w korelacji z wcześniej mapowaną fotoluminescencją. **Zaobserwowane oscylacje intensywności modu ramanowskiego wsparte wynikami symulacji oraz korelacją z intensywnością emisji, znakomicie wykazały dominującą rolę efektów interferencyjnych.** Niewielkie przesunięcia energetyczne potwierdziły nieistotny wkład naprężeń w badanych obiektach.

Ważnym, oryginalnym wkładem Autora jest opracowanie procedury kreowania pęcherzyków określonych miejscach wafer'a LBN-szafir. Wyniki badań w tym kierunku opisane są w sekcji **5.4 Deterministic Formation of Bubble Arrays.**

Wstępne eksperymenty objęły zlokalizowane bombardowanie elektronami w układzie do elektronolitografii, określonych, ułożonych periodycznie punktów próbki. Uzmienniane były odległości między punktami, średnica oraz energia wiązki elektronowej. Niewysoka powtarzalność otrzymanych układów pęcherzyków, spowodowana specyficznymi cechami badanego układu (topografia zmarszczek, dostępność wody w obszarze interfejsu, koalescencja pęcherzyków) wskazała na zasadność zastosowania masek z fotorezystu z wzorem wykonanym za pomocą litografii optycznej (elektronolitografia mogłaby spowodować niekontrolowane powstawanie pęcherzyków!).

Duża część wykreowanych w ten sposób pęcherzyków wykazywała pożądane cechy wzmocnionego źródła SPE. Dlatego konkluzja Autora jest optymistyczna i ocenia prezentowaną metodę jako perspektywiczną, aczkolwiek wymagającą dalszej optymalizacji.

Ostatni Rozdział pracy: **6. Modifying Quantum Emitters via Thermal Neutron Irradiation**, dotyczy badania wpływu bombardowania LBN neutronami na własności emiterów kwantowych. Autor koncentruje się na wyjaśnieniu, czy bombardowanie neutronami kreuje defekty inne niż znana wakansja borowa V_B^- – jest to Jego oryginalny wkład do stanu wiedzy na temat emiterów kwantowych w BN. W odróżnieniu od poprzednich rozważań, tutaj badane są próbki polikrystalicznego BN o nie-centrosymetrycznej strukturze romboedrycznej – rBN, w której występują zjawiska nieliniowe. W grupie Doktoranta zostały opracowane procedury wzrostu takich warstw metodą MOVPE.

W pierwszej kolejności pokazane jest, że zgodnie z oczekiwaniami, bombardowanie neutronami prowadzi do wykreowania defektów V_B^- (PL i ODMR). Nietypowa, temperaturowa zależność położenia (ok. 1,5eV w 300K) i szerokości piku fotoluminescencji potwierdza złożony mechanizm rekombinacji związanej z tym defektem i stanowi oryginalny wkład Autora w badanie natury tego centrum.

Zgodnie z zapowiedzią, w dalszej części Autor koncentruje się na badaniu wpływu napromieniania neutronami w zakresie widmowym różnym od charakterystycznego dla wakansji boru.

Za pomocą starannej analizy widm PL rejestrowanych dla różnych energii wzbudzenia, Autor wnioskuje o możliwej naturze centrów w widzialnym zakresie widmowym kreowanych pod wpływem neutronów. Wysnuwa też ciekawą hipotezę, w opozycji do przyjętego modelu, dotyczącą pochodzenia niebieskiego emitera (B-center), że pole elektryczne wnoszone przez strumień elektronów nie jest niezbędne dla rekonstrukcji sieci w celu zbudowania kompleksu tworzącego niebieskie centrum. Hipoteza ta opiera się na uzyskaniu rzeczonyj emisji pod wpływem strumienia neutronów.

Podsumowanie

Uważam, że rozprawa doktorska prezentuje w przekonujący sposób ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie Nauki Fizyczne, umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a także predyspozycje do owocnej współpracy naukowej, wyniki której dobrze uzupełniają własne, precyzyjnie określone, badania Autora.

Przedmiotem rozprawy jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, który ogólnie można sformułować jako **zbadanie natury, właściwości oraz możliwości kontroli właściwości emiterów kwantowych w warstwowym azotku boru wytworzonym metodą MOVPE na podłożach szafirowych**. W toku badań, Doktorant osiągnął szereg oryginalnych wyników naukowych wyspecyfikowanych w tej recenzji i opublikowanych w wysokiej klasy artykułach naukowych.

Stwierdzam więc, że rozprawa doktorska **Pana mgr Piotra Tatarczaka** zatytuowana **Quantum Emitters in MOVPE-Grown Layered Boron Nitride**, spełnia w wysokim stopniu, wymogi stawiane pracom doktorskim (określone a art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce, Dz. U. 2020 poz. 85 z późn. zm.). Rozprawę oceniam jednoznacznie pozytywnie i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne w Uniwersytecie Warszawskim o dopuszczenie Pana mgr Piotra Tatarczaka do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na oryginalność osiągniętych wyników badań w szczególności:

- *opracowanie procedur optymalizacyjnych procesu wzrostu LBN metoda MOVPE na szafirze, ze względu na ilość i jakość zielonych emiterów kwantowych związanych z domieszką węgla*
- *wykazanie wzmocnienia emisji i wnioskowanie na temat interferencyjnych mechanizmów tego wzmocnienia w pęcherzykach wykreowanych w hBN na podłożu szafirowym*
- *opracowanie procedury, wykonanie i zbadanie intencjonalnie usytuowanych emiterów kwantowych w postaci pęcherzyków w hBN na podłożu szafirowym*
- *wykreowanie i zbadanie nowego typu emiterów w rBN za pomocą napromienienia neutronami,*

a także, ze względu na dobór podstawowych i uzupełniających metod badawczych i wysoką jakość prezentacji przebiegu i wyników badań, posiadającej również walor edukacyjny, **występuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.**



Izabella Grzegory