

2017 -12- 07 *W. Bielecki*

Warszawa, 06-12-2017

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki PAN w Warszawie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Smoleńskiego
pod tytułem
„Spektroskopia kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe^{2+} ”

Praca doktorska mgr. Tomasza Smoleńskiego poświęcona jest badaniom doświadczalnym i analizie teoretycznej optycznych właściwości półprzewodnikowych heterostruktur CdSe/ZnSe z kropkami kwantowymi zawierającymi pojedyncze jony żelaza Fe^{2+} . Formułując podstawowe przesłanki badawcze swojej pracy doktorskiej autor odwołuje się do kluczowego problemu fizycznych ograniczeń dla dalszej miniaturyzacji układów elektronicznych do skali pojedynczych nanometrów wskazując na możliwość wykorzystania właściwości pojedynczych defektów czy domieszek w półprzewodnikach w nowej generacji nanoprzyrządów elektronicznych (dziedzina solotroniki). Choć aktywnie badanych nowych kierunków rozwoju nanoelektroniki jest znacznie więcej (np. spintronika czy elektronika molekularna) to idea wykorzystania pojedynczych atomów domieszek w półprzewodnikach do optycznego zapisu, przetwarzania i odczytu informacji zasługuje na wszechstronne zbadanie. Podjęte w pracy doktorskiej Tomasza Smoleńskiego optyczne badania indywidualnych kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe^{2+} niewątpliwie bardzo dobrze wpisują się w ten nurt badań prowadzonych w wielu ośrodkach na świecie. Autor, w szczególności, podejmuje bardzo ambitne zadanie zrozumienia mechanizmów fizycznych i opracowania doświadczalnych sposobów kontrolowania metodami optycznymi stanu spinowego jonu Fe^{2+} w kropce kwantowej jako nowej realizacji układu o dwóch stanach kwantowych.

Osiągnięcie tych celów wymagało: (1) wytworzenia odpowiednich kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe i opracowania optycznych metod ich selekcji i charakteryzacji, (2) przeprowadzenia precyzyjnych pomiarów zależności spektralnych i czasowych fotoluminescencji ekscytonowej w kropkach kwantowych z pojedynczymi jonami Fe^{2+} oraz (3) wykonania teoretycznej analizy struktury elektronowej układów ekscytonów neutralnych lub naładowanych w kropkach kwantowych z uwzględnieniem anizotropowego naprężenia sieci krystalicznej w kropce kwantowej i sprzężenia wymiennego s,p-d pomiędzy spinem elektronu i dziury w ekscytonie a spinem jonu Fe^{2+} .

Autor znakomicie zrealizował te zdania dokonując szeregu ważnych obserwacji doświadczalnych (rozszczepienia stanów elektronowych ekscytonu i stanów spinowych jonu magnetycznego), opracowując odpowiedni model teoretyczny i wyznaczając parametry fizyczne kluczowe dla opisu sprzężonego układu ekscytonów i jonów Fe^{2+} w kropkach kwantowych CdSe/ZnSe z Fe.

Badane przez doktoranta układy tzw. samozorganizowanych kropek kwantowych CdSe/ZnSe zostały wytworzone przez dr. Wojciecha Pacuskiego w laboratorium epitaksji z wiązek molekularnych Wydziału Fizyki UW. Są to bardzo dobre heterostruktury półprzewodnikowe z powodzeniem wykorzystywane w wielu badaniach efektów magneto optycznych w pojedynczych kropkach kwantowych. Blisko współpracując z zespołem

technologicznym doktorant miał duży wpływ na szczegółowe planowanie i realizację zadań technologicznych. Dysponował on także bogatymi informacjami na temat charakterystyki strukturalnej i optycznej różnych półprzewodnikowych heterostruktur II-VI z kropkami kwantowymi CdSe/ZnSe i CdTe/ZnTe (także z magnetycznymi jonami Mn^{2+}), które z dużymi sukcesami badane są w macierzystym zespole badawczym doktoranta w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego UW.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy pomiary spektroskopowe luminescencji w obszarze ekscytonowym a także obliczenia struktury elektronowej jonów Fe^{2+} w kropce kwantowej CdSe/ZnSe doktorant wykonał w swoim macierzystym zespole pod kierownictwem promotora prof. dr. hab. Piotra Kossackiego i promotora pomocniczego dr. Mateusza Gorycy. W pełni wykorzystał on unikatowe możliwości tego zespołu i bardzo aktywnie włączył się w prowadzone tam badania spektralnych i czasowych zależności promieniowania luminescencyjnego różnorodnych półprzewodnikowych układów niskowymiarowych. Natomiast ważne pomiary optyczne w silnych polach magnetycznych autor wykonał podczas swoich pobytów badawczych w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble.

Rozprawa jest dosyć obszerna (ponad 220 stron) i zawiera część wprowadzającą: streszczenia w języku polskim i angielskim; wstęp (rozdział 1), w którym przedstawiono problematykę kropek kwantowych i jonów magnetycznych w półprzewodnikach II-VI a także określono cel i zakres pracy doktorskiej; rozdział 2, w którym omówiono metodę wytwarzania badanych nanostruktur z kropkami kwantowymi CdSe/ZnSe oraz wykorzystywane przez doktoranta optyczne układy pomiarowe, a także rozdział 3 zawierający ważne informacje o optycznych właściwościach kropek kwantowych CdSe/ZnSe bez jonów Fe. Oryginalne wyniki badawcze doktoranta przedstawione są w rozdziałach 4-8 i obejmują: analizę teoretyczną stanów elektronowych jonu Fe^{2+} w kropce kwantowej (rozdział 4), wyniki badań magnetospektroskopowych różnych neutralnych lub naładowanych kompleksów ekscytonowych (rozdziały 5, 6 i 7) oraz analizę statystyczną uzyskanych parametrów fizycznych (rozdział 8). Podsumowania rozprawy i omówienia nowych perspektyw dokonano w rozdziale 9. Na końcu rozprawy podana jest także literatura przedmiotu (296 pozycji) i spis publikacji autora.

W rozdziale 1 przypomniane są podstawowe informacje na temat struktury elektronowej półprzewodników II-VI, właściwości fizycznych jonów metali przejściowych w polu krystalicznym matrycy półprzewodnikowej o strukturze blendy cynkowej oraz mechanizmów oddziaływań wymiennych spinów nośników ładunku (elektronów i dziur) i elektronów z powłoki 3d jonu magnetycznego. Omówiony jest przypadek ważnego układu referencyjnego: kropek kwantowych CdTe/ZnTe z jonem Mn^{2+} , którego moment magnetyczny ma czysto spinowy charakter. Autor odnosi się także do ważnego efektu wygaszania luminescencji przez jony magnetyczne w kryształach objętościowych wskazując na jakościowo inny obraz tego efektu w ograniczonych przestrzennie i naprężonych układach kropek kwantowych z jonami Fe. Jest to bardzo dobrze napisane i użyteczne omówienie tych zagadnień ważne dla zrozumienia całości rozprawy.

Rozdział 2 poświęcony jest przedstawieniu: (1) zastosowanej metody wytwarzania kropek kwantowych CdSe/ZnSe w procesie samozorganizowanego wzrostu w niedopasowanym sieciowo układzie warstw półprzewodnikowych oraz (2) układów do magnetooptycznych pomiarów mikroluminescencji w obszarze ekscytonowym wykorzystywanych przez autora w Warszawie i w Grenoble do wykonania pomiarów zależności widmowych i czasowo-rozdzielonych w szerokim zakresie pól magnetycznych, mocy pobudzania i temperatury.

Do pełnego obrazu struktury elektronowej i oczekiwanych właściwości luminescencyjnych badanego układu trochę zabrakło informacji o nieciągłości pasm w heterozłączu CdSe-ZnSe, a w szczególności o wysokości potencjału wiążącego dla dziur w takim układzie ze wspólnym anionem i związanej z tym stabilności kompleksów ekscytonowych w kropkach kwantowych CdSe/ZnSe w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej.

W rozdziale 3 przedstawiono podstawowe właściwości kompleksów ekscytonowych obserwowanych w niemagnetycznych kropkach kwantowych CdSe/ZnSe. Jest to bardzo ważny i użyteczny punkt odniesienia do dalszych oryginalnych badań podjętych w niniejszej pracy doktorskiej. Bazując częściowo na wynikach własnych oraz podsumowując inne wyniki literaturowe doktorant identyfikuje spektralnie kompleksy ekscytonowe kluczowe dla luminescencji tych materiałów: neutralne ekscytony X i biekscytony 2X oraz naładowane ekscytony (triony) X^- i X^+ (słabsze linie). Omówione jest także rozszczepienie stanów elektronowych związane z oddziaływaniem wymiennym spinu elektronu i dziury w ekscytonie oraz ważny efekt wpływu pola magnetyczne przyłożonego w konfiguracji Faradaya lub Voigta na rozszczepienie linii widmowych luminescencji.

Rozdział 4 poświęcony jest wykonanej w przybliżeniu ładunków punktowych teoretycznej analizie stanów spinowych jonu Fe^{2+} w polu krystalicznym kropki kwantowej CdSe/ZnSe. Autor wskazuje na jakościową różnicę pomiędzy przypadkiem kryształu objętościowego (stan podstawowy jonu Fe^{2+} to niezdegenerowany singlet) a kropką kwantową CdSe/ZnSe, w której poziom podstawowy określają dwa bliskie stany kwantowe o rzucie spinu na oś wzrostu kropki $S_z = \pm 2$. Taki wynik działania silnego strukturalnego naprężenia w kropce (duże niedopasowanie parametrów sieci krystalicznej materiału kropki i bariery) ma zasadnicze znaczenie dla charakteru orbitalnych stanów jonu Fe^{2+} a także rozszczepień spinowych i widma ekscytonowych przejść optycznych.

W rozdziale 5 przedstawiono charakterystyczne widma luminescencji kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe^{2+} . Obserwowana struktura subtelna linii luminescencyjnych związana jest z rekombinacją promienistą różnych kompleksów ekscytonowych i jest przez autora jasno wyjaśniona w ramach modelu przedstawionego w rozdziale 4 z pokazaniem kluczowej roli oddziaływań wymiennych s,p-d. Zaprezentowane są także wyniki czasowo-rozdzielonych pomiarów rekombinacji neutralnego ekscytonu w kropkach CdSe/ZnSe z i bez jonów Fe^{2+} . Pokazano, że obecność jonów Fe nie prowadzi do, znanego w kryształach objętościowych, efektu wygaszania luminescencji. Ta bardzo ważna obserwacja doświadczalna otwiera nowe możliwości badań półprzewodnikowych kropek kwantowych II-VI także z innymi metalami przejściowymi rodziny 3d.

Rozdział 6 zawiera wyniki bardzo wnikliwych i wszechstronnych badań struktury subtelniej i właściwości polaryzacyjnych linii luminescencyjnych związanych z rekombinacją neutralnych kompleksów ekscytonowych i biekscytonowych w kropce kwantowej CdSe/ZnSe z jonami Fe bez pola magnetycznego i w polu przykładanym w dwóch podstawowych konfiguracjach (Faradaya i Voigta). Obserwowane zmiany energii, rozszczepienia, intensywności i stopnia polaryzacji linii wyjaśnione są w modelu zaproponowanym przez autora. Spektakularne porównanie widm doświadczalnych i przewidywań modelu przedstawiają rys. 6.2, 6.4, 6.8 i 6.12. Szczegółowo rozważone są różne możliwe mechanizmy mieszania stanów spinowych jonu oraz rola efektywnej anizotropii magnetycznej tego układu w kierunku osi wzrostu kropek. Na podstawie analizy tych widm wyznaczone zostały kluczowe parametry opisujące strukturę elektronową i spinową kompleksów ekscytonów neutralnych i jonów Fe^{2+} w kropce kwantowej.

Analogiczny program wszechstronnych badań magnetooptycznych i ich interpretacji teoretycznej zrealizowano w rozdziale 7 dla zakresu spektralnego rekombinacji ekscytonów naładowanych (trionów X^- i X^+) w kropce kwantowej CdSe/ZnSe z pojedynczym jonem Fe.

Uzyskano również spektakularną zgodność obserwowanych doświadczalnie widm magnetoluminescencji i przewidywań teoretycznego modelu stanów elektronowych sprzężonego wymiennie kompleksu trion – jon magnetyczny.

Rozdział 8 poświęcony jest statystycznej analizie parametrów fizycznych (całek wymiany s,p-d, rozszczepień stanu podstawowego jonu Fe^{2+}) wyznaczonych doświadczalnie dla ponad 30 zbadanych przez autora układów kropek kwantowych CdSe/ZnSe z jonami Fe^{2+} . Podsumowaniem tego rozdziału jest tabela zamieszczona na stronie 177 pokazująca dosyć duży rozrzut tych parametrów związany zapewne z przypadkowym położeniem jonów Fe w kropce oraz różnicami w lokalnym naprężeniu sieci krystalicznej. Problemem przyszłości pozostaje opracowanie metod bardziej deterministycznego wytwarzania takich układów.

Rozprawa jest przygotowana starannie i czyta się bardzo dobrze, w szczególności zwracają uwagę przemyślane i czytelne rysunki. Dostrzegłem zaledwie kilka drobnych potknięć językowych, np. w używanych przez autora zwrotach takich jak „system kropek kwantowych” czy „system materiałowy” recenzent opowiada się za terminem „układ ...”.

Praca doktorska mgr. Tomasza Smoleńskiego zawiera szereg nowych i bardzo wartościowych wyników badawczych (doświadczalnych i teoretycznych), które doktorant podsumowuje w rozdziale 9, a które krótko można ująć następująco:

- wytworzenie pojedynczych kropek kwantowych CdSe/ZnSe zawierających jeden jon Fe^{2+} oraz opracowanie metod ich selekcji i optycznej charakteryzacji;
- wykonanie bardzo precyzyjnych i wszechstronnych (zależności spektralne, czasowe, polaryzacyjne, wpływ pola magnetycznego i mocy pobudzenia) pomiarów luminescencji ekscytonowej z indywidualnych kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe^{2+} ;
- opracowanie modelu teoretycznego dobrze opisującego stany elektronowe sprzężonego oddziaływaniem wymiennym s,p-d układu ekscyton - jon magnetyczny Fe^{2+} w kropce kwantowej i wyznaczenie podstawowych parametrów fizycznych tego układu;
- zrozumienie kluczowej roli naprężenia krystalicznego w kropce kwantowej i sprzężenia wymiennego s,p-d w wyjaśnieniu mechanizmu wzbudzeń optycznych i zaskakująco wysokiej wydajności procesów promienistej rekombinacji ekscytonów neutralnych i naładowanych w kropce kwantowej CdSe/ZnSe z Fe.

Warto także podkreślić, że doktorant ma już imponujący dorobek publikacyjny. W krótkim okresie 5 lat (2013-2017) T. Smoleński opublikował 31 prac oryginalnych, w tym 24 prace blisko związane z tematyką jego rozprawy doktorskiej. Są to publikacje w bardzo prestiżowych czasopismach fizycznych i fizyko-chemicznych: Nature Communications (2), Nano Letters (2), ACS Nano (1), Physical Review Letters (1), Physical Review X (1) i Physical Review B (14, w tym ostatnia praca z listopada 2017). Ma też w swoim dorobku jednoautorską publikację w Journal of Applied Physics. W 7 pracach T. Smoleński jest pierwszym autorem.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Tomasza Smoleńskiego pt. „Spektroskopia kropek kwantowych CdSe/ZnSe z pojedynczymi jonami Fe^{2+} ” znakomicie spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Wnoszę także o wyróżnienie tej rozprawy w związku z jej wyróżniającymi walorami:

- podjęciem i znakomitym zrealizowaniem bardzo ambitnego zadania badawczego dotyczącego zrozumienia mechanizmów fizycznych i opracowania sposobów kontrolowania metodami optycznymi stanu spinowego jonu Fe^{2+} w kropce kwantowej – modelowego układu o dwóch stanach kwantowych;
- dokonaniem szeregu ważnych obserwacji doświadczalnych (rozszczenia stanów elektronowych ekscytonu i stanów spinowych jonu magnetycznego) oraz opracowaniem odpowiedniego modelu teoretycznego i wyznaczeniem parametrów kluczowych dla kwantowego opisu ekscytonów i jonów Fe^{2+} w kropkach kwantowych CdSe/ZnSe z Fe ;
- doświadczalnym pokazaniem jakościowej zmiany charakteru stanu podstawowego jonu Fe^{2+} w kropce kwantowej CdSe/ZnSe w porównaniu do kryształów objętościowych CdSe i ZnSe z Fe ;
- opublikowaniem przez doktoranta szeregu prac w bardzo prestiżowych czasopismach międzynarodowych, np.: Nature Communications, Physical Review Letters czy Physical Review X;
- jasnym, wszechstronnym i przekonującym przedstawieniem metod i wyników badań doświadczalnych oraz stosowanych modeli teoretycznych świadczącym o głębokim zrozumieniu przez doktoranta omawianych zagadnień.

Tomasz Story

Tomasz Story