



Politechnika Wroclawska

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wrocław, 10 grudnia 2017 r.

Prof. dr hab. inż. Arkadiusz Wójs, prof. zw.
Katedra Fizyki Teoretycznej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wroclawska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Tomasza Smoleńskiego *Spektroskopia kropek kwantowych CdSe/ZnS z pojedynczymi jonami Fe²⁺*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Tomasza Smoleńskiego została zrealizowana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Piotra Kossackiego oraz promotora pomocniczego dr. Mateusza Gorycy.

Tematyka rozprawy mieści się w obszarze fizyki ciała stałego, a nieco konkretniej – w obszarze spektroskopii nanostruktur półprzewodnikowych. Jej charakter jest głównie doświadczalny, ale zawiera ona też istotne elementy analizy teoretycznej. Natomiast przedstawione rezultaty są potencjalnie interesujące także dla innych obszarów badań, nie tylko w obrębie fizyki, lecz także np. informacji kwantowej.

Rozprawa łączy parę niezwykle aktualnych i zarazem niezwykle istotnych zagadnień fizyki ciała stałego: (i) właściwości optycznych i magneto-optycznych tzw. kropek kwantowych (czyli zero-wymiarowych nanostruktur półprzewodnikowych wiążących niewielką i kontrolowaną liczbę elektronów w tak małym obszarze, że jednoelektronowe widmo energii ma istotnie dyskretny charakter), (ii) właściwości domieszek magnetycznych w obcej strukturze półprzewodnikowej, oraz (iii) możliwości realizacji kwantowych operacji logicznych w ciele stałym.

Zagadnienia podjęte w rozprawie należą do konkurencyjnego i atrakcyjnego obszaru badań, zarówno ze względu na bogactwo koncepcji sformułowanych w ciągu kilku dekad, które zdążyły upłynąć od pionierskich eksperymentów i prac teoretycznych dotyczących kropek, pozorną prostotą układów niewielu cząstek (tu: ekscytonu lub trionu, czyli 2-3 nośników, oddziałujących z pojedynczym centrum magnetycznym) umożliwiającą zarówno realizację eksperymentalną, jak i stosowanie (i testowanie)



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Politechnika Wroclawska

Katedra Fizyki Teoretycznej

metod analitycznych i numerycznych mechaniki kwantowej oraz realne perspektywy zastosowań tych układów w nanotechnologii, zwłaszcza w nano-urządzeniach do przetwarzania informacji kwantowej.

Cel niniejszej rozprawy jest dwójaki: (i) Wykazanie, że charakter stanu podstawowego domieszki magnetycznej Fe^{2+} znajdującej się wewnątrz samozorganizowanej kropki kwantowej CdSe/ZnSe jest jakościowo odmienny od jej stanu podstawowego w litym CdSe (lub innym półprzewodniku II-VI); (ii) Szeroko zakrojone badania właściwości optycznych kropek kwantowych CdSe/ZnSe zawierających pojedynczy magnetyczny jon domieszkowy Fe^{2+} (także w polu magnetycznym).

Rozprawa liczy 222 strony i zawiera 9 rozdziałów (w tym Wstęp i Podsumowanie) oraz wykaz publikacji naukowych autora rozprawy i spis cytowanej literatury obejmujący 296 pozycji. W rozprawie zawarto 52 rysunki, 5 tabel i 66 równań.

W Rozdziale 1 pt. „Wstęp” wyjątkowo klarownie przedstawiono istotę problemu jaki podjęto w rozprawie, a mianowicie opisano zalety układów w których stany optycznie aktywne (ekscyton lub trion) półprzewodnika sprzęgają się z domieszką magnetyczną, kluczowy problem związany ze zjawiskiem wygaszania luminescencji półprzewodnika wskutek obecności wewnętrznych przejść nieradiacyjnych domieszki poniżej szerokości przerwy wzbronionej, a także rolę zero-wymiarowości tych układów i obecności dokładnie jednej domieszki w aktywnym obszarze, czyli wyjątkowe znaczenie układów typu pojedynczy jon magnetyczny w małej kropce kwantowej. W ostatniej części tego rozdziału zaanonsowano szczególne zachowanie jonu Fe^{2+} w silnie naprężonej (jak w kropkach samozorganizowanych powstających w procesie Stranskiiego-Krastanowa) matrycy niektórych półprzewodników, np. CdSe: reorganizację jego widma energii, w tym zmianę charakteru stanu podstawowego oraz w szczególności rozszczepienie spinowe, prowadzące do rozszczepienia widm optycznych.

W Rozdziale 2 przedstawiono sposób wytwarzania (przez dr. Wojciecha Pacuskiego) badanych w rozprawie próbek, czyli samozorganizowanych kropek kwantowych CdSe otoczonych barierą ZnSe i zawierających pojedyncze jony domieszkowe Fe^{2+} , a także techniki i układy doświadczalne wykorzystane w badaniach stanowiących przedmiot rozprawy czyli przede wszystkim w pomiarach mikro-fotoluminescencji z pojedynczej kropki kwantowej w niskiej temperaturze i silnych polach magnetycznych (w dwóch konfiguracjach: Faradaya i Voigta), także z rozdzielczością polaryzacyjną i czasową. W szczególności przedstawiono tzw. układ z wolną wiązką dostępny na macierzystym Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz układ światłowodowy w którego autor korzystał gościnnie w Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych w Grenoble,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



a także układ pomiarowy do badania korelacji pojedynczych fotonów. Podobnie jak Wstęp, również ten rozdział jest klarowny i wyczerpujący i zawiera wszystkie istotne informacje wraz z uzasadnieniem dla zastosowania opisanych rozwiązań i analizą ich wad czy ograniczeń (np. dostępnych wartości pól magnetycznych czy temperatury lub możliwości detekcji polaryzacji). Podobnie jak w pozostałych rozdziałach ilustracje są dobrze dobrane i wykonane idealnie, znakomicie ułatwiając zrozumienie tekstu.

W Rozdziale 3 przedstawiono niezwykle szczegółowy opis własności optycznych niemagnetycznych (czyli nie zawierających jonów magnetycznych takich jak Fe^{2+}) kropek kwantowych CdSe/ZnSe, również w polu magnetycznym (w konfiguracjach Faradaya i Voigta). Choć wiele informacji podanych w tym rozdziale wynika z wcześniejszych badań (bez udziału autora rozprawy), to są one konieczne jako punkt odniesienia dla przedstawionych w kolejnych rozdziałach oryginalnych badań kropek magnetycznych, a dokładniej: badań wpływu obecności pojedynczych jonów magnetycznych Fe^{2+} na własności optyczne takich kropek. Kolejne podrozdziały przedstawiają kompleksy ekscytonowe obserwowalne w badanych kropkach (ekscyton X, bieksyton 2X oraz triony obu znaków: ujemny X^- i dodatni X^+), ich charakterystyczne energie wiązania i intensywność linii emisyjnych, strukturę subtelną (czyli polaryzację i rozszczepienia wymienne linii X i 2X oraz ich brak w przypadku linii X^\pm) oraz zależność intensywności linii od mocy pobudzenia. Opisano także ważną rolę pomiarów korelacji pojedynczych fotonów dla identyfikacji wymienionych wyżej kompleksów ekscytonowych w widmie fotoluminescencji. Na końcu rozdziału 3 opisano zależność widm fotoluminescencji kropek od pola magnetycznego, zarówno skierowanego równoległe jak i prostopadle do kierunku wzrostu „z” (czyli w konfiguracjach Faradaya i Voigta), wyjaśniając tym samym znaczenie pomiarów magneto-optycznych dla badania kropek kwantowych.

Rozdział 4 pt. „Stan podstawowy jonu Fe^{2+} ” jest jednym z najważniejszych w całej rozprawie, gdyż przedstawia odkrycie (przez autora) reorganizacji widma energii jonu Fe^{2+} pod wpływem naprężenia obecnego w rzeczywistej samozorganizowanej kropce kwantowej – od niezwyrodniałego stanu podstawowego jonu Fe^{2+} w materiale litym, do (atrakcyjnego dla potencjalnych zastosowań spintronicznych) niemal zwyrodniałego (dwukrotnie) stanu podstawowego w postaci dubletu spinowego $S_z = \pm 2$ w kropce kwantowej. W rozdziale tym przedstawiono przybliżenie ładunków punktowych dla pola krystalicznego i za jego pomocą wyznaczono strukturę energetyczną jonu Fe^{2+} w nienaprężonym i naprężonym półprzewodniku selenkowym o strukturze blendy cynkowej (właściwej np. dla warstw epitaksjalnych CdSe na ZnSe). W końcowej części tego rozdziału omówiono też ewolucję widma energii jonu Fe^{2+} w polu magnetycznym, istotną w kontekście badań magneto-optycznych kropek zawierających ten jon.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kit@pwr.edu.pl
www.kit.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Rozdziały 5-7 prezentują oryginalne rezultaty badań własności optycznych (również w polu magnetycznym) pojedynczych kropek kwantowych CdSe/ZnSe zawierających pojedynczy jon Fe^{2+} . Sam fakt aktywności optycznej tych kropek jest interesujący, gdyż potwierdza (odkryte parę lat wcześniej także przy udziale autora rozprawy dla innych kropek i innych jonów: CdTe/ZnTe/ Co^{2+} i CdSe/ZnSe/ Mn^{2+}) brak wygaszania luminescencji kropki przez obecny w niej pojedynczy jon. Jednak największe znaczenie rezultatów przedstawionych w rozdziałach 5-7 wynika stąd, że pojedynczy jon Fe^{2+} w naprężonej kropce CdSe stanowi (niespodziewanie – inaczej niż w materiale litym) czysty układ dwupoziomowy sterowany optycznie czyli idealny kandydat na kubit.

Rozdział 5 przedstawia m.in. rozszczepienia linii różnych kompleksów ekscytonowych (X , $2X$, X^-) wskutek oddziaływania sp-d między spinami nośników (elektronu i dziury) a spinem jonu oraz wyniki badań dynamiki fotoluminescencji (zaniku emisji w czasie). Rozdział 6 niezwykle szczegółowo analizuje neutralne stany ekscytonowe ($X\text{-Fe}^{2+}$ oraz $2X\text{-Fe}^{2+}$), zarówno bez pola jak i w polu magnetycznym (w obu konfiguracjach: Voigta i Faradaya), także pod kątem polaryzacji emisji. Przeprowadzona przez autora analiza pozwoliła m. in. na wyznaczenie wartości kompletu parametrów hamiltonianu (6.1) opisującego dynamikę układu kompleks-jon dla każdej badanej kropki. Na przykład pod rysunkiem 6.2 podano następujące wartości parametrów kropki której widmo pokazano w panelu (a): całka oddziaływania sp-d: $\Delta_{\text{sp-d}} = 0.53$ meV, energia wymiany elektron-dziura: $\delta_1 = 0.39$ meV, energia mieszania stanów podstawowych jonu: $\delta_{\text{Fe}} = 0.23$ meV. Rozdział 7 równie szczegółowo omawia widma luminescencji sprzężonych z jonem Fe^{2+} naładowanych kompleksów ekscytonowych, czyli trionów (X^- oraz X^+).

Wykazawszy uniwersalność hamiltonianu (6.1) dla szerokiej klasy badanych układów, w Rozdziale 8 autor analizuje zmienność jego parametrów, czyli (m.in.) $\Delta_{\text{sp-d}}$ oraz δ_{Fe} , wśród kilkudziesięciu różnych zbadanych przez siebie próbek.

Rozprawę kończy Rozdział 9, w którym autor jasno podsumowuje uzyskane rezultaty i określa następujące główne wnioski rozprawy: (i) umieszczenie pojedynczego jonu Fe^{2+} w kropce kwantowej nie osłabia luminescencji kropki, a zatem pozwala optycznie badać własności jonu (ii) umieszczenie jonu Fe^{2+} w naprężonej kropce istotnie zmienia jego własności przez zmianę stanu podstawowego na niemal zwyrodniały spinowo; (iii) dzięki temu zwyrodnieniu jon Fe^{2+} w kropce stanowi realizację odizolowanego układu dwupoziomowego kontrolowanego optycznie; (iv) w kontekście zastosowań jako kubit jon Fe^{2+} ma kilka zalet w porównaniu do innych domieszek magnetycznych, które udało się dotąd umieścić w kropce: Co^{2+} i Mn^{2+} – przede wszystkim zerowy spin jądrowy obiecujący długi czas koherencji spinowej. Na zakończenie tego rozdziału autor kreśli perspektywy przyszłych badań kropek kwantowych z jonem Fe^{2+} .



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Formułując ocenę niniejszej rozprawy doktorskiej zacznę od tego, iż w pełni zgadzam się z przywołaną powyżej listą jej najważniejszych wniosków. Czyli podobnie jak autor za najważniejszy rezultat uważam wykazanie (zarówno teoretycznie, wykorzystując przybliżenie ładunków punktowych dla pola krystalicznego, jak i doświadczalnie, analizując własne widma optyczne), że wskutek umieszczenia w kropce kwantowej jon Fe^{2+} zmienia stan podstawowy na niemal zdegenerowany spinowo realizując w ten sposób dobrze izolowany stan dwupoziomowy sprzęgający się ze wzbudzeniami optycznymi półprzewodnika, co dopuszcza jego kontrolę impulsami optycznymi. Za niezwykle cenne uważam też zarówno przedstawione bogactwo wyników badań optycznych układów CdSe/ZnSe/Fe^{2+} , jak ich dokładną i staranną analizę teoretyczną.

Tu nasuwają mi się następujące pytania do autora: Zapewne jest wiele innych, dotąd nie zrealizowanych kombinacji jon magnetyczny + otoczenie półprzewodnikowe, dla których można sobie wyobrazić realizację podobnych kropek magnetycznych. Czy faktycznie wiele z nich można wyhodować, a jeśli nie to dlaczego? Czy można się w nich także spodziewać braku silnego efektu wygaszania luminescencji? Czy wiele z tych jonów może posiadać zwyrodniały stan podstawowy po umieszczeniu w kropce? Czy zbadane dotąd kilka kombinacji przedstawionych w tabeli na Rysunku 1.9 są w jakiś sposób wyróżnione – np. jedyne możliwe do realizacji lub jedyne ciekawe ze względu na własności optyczne? Czy układ CdSe/ZnSe/Fe^{2+} jest spośród wszystkich kombinacji jakoś wyjątkowy czy tylko jest jednym z pierwszych zbadanych?

Następnie chciałbym stwierdzić, że sama rozprawa została przygotowana w sposób znakomity – nie tylko wolny od zauważalnych uchybień czy spełniający podstawowe wymagania odnośnie struktury, poprawności językowej, spójności czy klarowności opisu, ale po prostu w każdym elemencie doskonały, właściwy raczej profesjonalnie opracowywanym monografiom naukowym niż pracy na stopień. Biorąc pod uwagę idealną kompozycję, precyzję i lekkość języka, spójność całego obszernego tekstu, brak usterek, estetykę składu, dobór i nadzwyczajne dopracowanie rysunków i tabel, świetny spis literatury, itp. elementy – stwierdzam, że tak doskonale przygotowanej rozprawy doktorskiej nie miałem dotąd przyjemności oglądać.

Odnosząc się wreszcie do zawartości merytorycznej rozprawy czyli wagi przedstawionych w niej rezultatów, zacznę od własnej opinii, że są one niezwykle interesujące i wartościowe. Stanowią cenny wkład w rozwój fizyki układów niskowymiarowych, fizyki ciała stałego, a także całej fizyki jako dyscypliny naukowej. Niedawna praca (m.in.) mgr. Tomasza Smoleńskiego [168], opublikowana w Nature Communications w 2014 r., wprowadziła nową klasę układów (nano)fizycznych: aktywnych optycznie nanostruktur półprzewodnikowych z pojedynczym jonem magnetycznym Co^{2+} lub Mn^{2+} ,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów
Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kit@pwr.edu.pl
www.kit.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Politechnika Wroclawska

Katedra Fizyki Teoretycznej

otwierając tym samym nowy kierunek badań w fizyce ciała stałego, określane mianem „solotroniki”. Natomiast przedstawione w niniejszej rozprawie rezultaty dotyczące nanostruktur zawierających jony Fe^{2+} , poszerzające klasę układów „solotronicznych” o kolejny jon – pierwszy nie posiadający spinu jądrowego, i otwierające poszukiwania kolejnych domieszek o pożądanym własnościach magnetycznych aktywowanych naprężeniem nanostruktury, zapewne w znaczący sposób przyczynią się do dalszego, być może dynamicznego rozwoju tego kierunku badań.

Stwierdzam też z podziwem, że rezultaty mgr. Tomasza Smoleńskiego przedstawione w niniejszej rozprawie lub blisko z nimi związane zostały przed złożeniem rozprawy (w ciągu ostatnich zaledwie 4-5 lat, w okresie 2013-2017), opublikowane w 24 artykułach w pismach z tzw. listy filadelfijskiej (m.in. 2 prace w Nature Communications, 1 w Physical Review Letters, 13 w Physical Review B). W tym samym okresie autor opublikował także 6 innych prac, nie związanych bezpośrednio z tematyką rozprawy, w równie świetnych czasopismach (m.in. 2 prace w Nano Letters, 1 w ACS Nano, 1 w Physical Review X, 1 w Applied Physics Letters). Biorąc pod uwagę że opinia dotyczy naukowca dopiero rozpoczynającego karierę naukową, jest to dorobek niespotykany, pasujący raczej nie do doktoratu, a co najmniej solidnego wniosku habilitacyjnego (znam też udane wnioski o tytuł profesora w naukach fizycznych o słabszym dorobku publikacyjnym). Uwzględniając artykuł (w Physical Review B) opublikowany już po złożeniu rozprawy a także prace wcześniejsze, na całkowity dorobek publikacyjny tego młodego naukowca i kandydata do stopnia doktora, składa się dziś (wg Web of Science): 36 publikacji indeksowanych w bazie JCR (w tym wiele w wiodących czasopismach fizycznych), 330 cytowań (w tym 214 przez innych autorów) i indeks H=10. Pragnę mocno podkreślić, że na tym etapie rozwoju kariery naukowej jest to dorobek bez precedensu, przynajmniej w fizyce ciała stałego.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Tomasza Smoleńskiego „Spektroskopia kropek kwantowych CdSe/ZnS z pojedynczymi jonami Fe^{2+} ” spełnia wymagania określone Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r., poz. 1789). W związku z tym wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Ponadto, podsumowując swoje powyższe oceny samej rozprawy i przytoczone fakty nt. dorobku publikacyjnego pana mgr. Tomasza Smoleńskiego, pragnę z całą mocą podkreślić, że uwazam tę rozprawę za wybitną (nie tylko znacznie lepszą, ale wręcz nieporównywalną z jakąkolwiek inną rozprawą doktorską, którą miałem dotąd okazję recenzować). W związku z tym z całym przekonaniem wnoszę o jej wyróżnienie.

Prof. dr hab. inż. Arkadiusz Wójs



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Katedra Fizyki Teoretycznej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

T: +48 71 320 25 79
F: +48 71 328 36 96

wppt.kft@pwr.edu.pl
www.kft.pwr.edu.pl
www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434