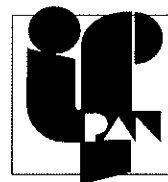


Warszawa, 8 września 2023 r.

Prof. dr hab. Elżbieta Guzewicz  
Instytut Fizyki  
Polskiej Akademii Nauk  
Aleja Lotników 32/46  
02-668 Warszawa  
tel. (48) 22 116 3329



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej**  
**„Wytwarzanie, identyfikacja i kontrola stanu ładunkowego epitaksjalnych kropek**  
**kwantowych z pojedynczymi domieszkami magnetycznymi V, Ni oraz Fe”**

Rozprawa doktorska pani mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej powstała na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką dr. hab. Wojciecha Pacuskiego, prof. UW. Niniejsza recenzja została przygotowana na prośbę prof. dr hab. Wojciecha Satuły oraz Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 18 maja 2023 r.

Tematyka rozprawy jest zgodna z jej tytułem i dotyczy badań optycznych kropek kwantowych wytworzonych z materiałów II-VI i domieszkowanych metalami przejściowymi. Autorka badała trzy rodzaje tego rodzaju układów: kropki kwantowe CdTe domieszkowane wanadem, domieszkowane niklem oraz kropki kwantowe CdSe domieszkowane żelazem. W pracy doktorskiej mgr Karolina Połczyńska bada wymienione powyżej układy solotroniczne metodą mikrofotoluminescencji oraz magnetofotoluminescencji, część pomiarów przeprowadzając także przy napięciu przyłożonym do mierzonych struktur w celu zmiany stanu ładunkowego. Należy zaznaczyć, że dwa pierwsze układy były badane po raz pierwszy, natomiast kropki kwantowe CdSe domieszkowane żelazem były już poprzednio wytworzone w tej samej grupie i badane optycznie jako obiecujący materiał solotroniczny. Natomiast przeprowadzone przez doktorantkę badania optyczne tego układu pod napięciem nie były przedtem wykonywane. Podjęty przed mgr Karoliną Ewą Połczyńską temat jest więc nowy i ciekawy pod względem poznawczym. Wpisuje się on w rozwijającą się ostatnio szerszą tematykę zwaną solotroniką, która bada zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe domieszkowane pojedynczymi atomami, głównie pod kątem zastosowania w pamięciach komputerowych, informatyce kwantowej czy jako źródła pojedynczych fotonów.

W rozprawie brakuje jasno sformułowanej i weryfikowalnej hipotezy badawczej. Autorka zaznacza tylko we wstępie, że motywacją przedłożonej pracy jest fakt, że spin pojedynczej domieszki jest interesujący w kontekście przyszłych zastosowań. Natomiast w rozdziale 2 podkreśla, że w pracy zostały przedstawione wyniki eksperymentalne dla kropek kwantowych zawierających atomy wanadu i niklu, dla których nie wykazano jeszcze zjawisk optycznych typowych dla objętościowych półprzewodników półmagnetycznych. Tym samym lokuje ona swoje badania jako kontynuacja czy też poszerzenie dotychczas badanych układów solotronicznych, które do tej pory zawierały domieszki manganu, żelaza, kobaltu oraz chromu.

Rozprawa ma formę pracy pisemnej, która łącznie z bibliografią liczy 113 stron. Składa się ona z abstraktu (w języku polskim i angielskim), dziewięciu rozdziałów, tabeli, w której zestawiono badane próbki, dodatku zawierającego dorobek naukowy doktorantki oraz bibliografii liczącej 57 pozycji. Pierwsze trzy rozdziały, liczące w sumie 15 stron, zawierają bardzo zwięzły wstęp do tematyki kropek kwantowych, domieszek magnetycznych w półprzewodnikach i strukturach niskowymiarowych, lapidarne wprowadzenie do metody epitaksji z wiązek molekularnych, którą Autorka stosowała do wytworzenia badanych próbek, oraz krótki opis metody mikro-fotoluminescencji i magnetospektroskopii z rozdzielczością polaryzacyjną. Rozdział czwarty opisuje wytwarzanie kropek kwantowych CdTe, a więc związany jest już bezpośrednio z prowadzonymi badaniami. Autorka wyjaśnia dobór materiałów, sposób hodowania buforów CdTe i ZnTe, wyznaczanie prędkości wzrostu oraz opisuje wzrost kropek kwantowych CdTe. Rozdział piąty zawiera opis pomiarów optycznych, w tym fotoluminescencję kropek kwantowych wraz z opisem kompleksów ekscytonowych i opisem zachowania kropki kwantowej w polu magnetycznym. Kolejne trzy rozdziały zawierają już wyniki wykonywanych przez doktorantkę pomiarów wraz z ich interpretacją dla trzech badanych układów solotronicznych, domieszki  $V^{2+}$  w kropkach kwantowych CdTe, domieszki  $Ni^{2+}$  w kropkach kwantowych CdTe oraz domieszki  $Fe^{2+}$  w kropkach kwantowych CdSe. Rozdział 9 jednostronicowo podsumowuje najważniejsze wyniki rozprawy oraz, nieco obszerniej, wskazuje na możliwości dalszych badań. Na końcu rozdziału 9 znajduje się tabela zawierająca listę badanych próbek. W końcowej części rozprawy wyszczególniony jest dorobek doktorantki, na który składa się współautorstwo w 9 artykułach z listy filadelfijskiej (w trzech z nich mgr Karolina Połczyńska jest pierwszą autorką), lista 7 osobiście wygłoszonych referatów ustnych oraz 8 osobiście prezentowanych plakatów konferencyjnych. Rozprawę kończy licząca 57 pozycji bibliografia, na którą składają się w większości ostatnie prace z dziedziny solotroniki, ale także dawne prace źródłowe.

Dorobek publikacyjny mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej jest imponujący, zważywszy na etap jej kariery naukowej. Wśród wspomnianych dziewięciu prac trzy są pierwszoautorowe, można więc przyjąć, że w pracach tych jej udział jest wiodący. Jedna z nich została opublikowana w *Acta Physica Polonica A* w 2017 r. i dotyczy oddziaływania kropek i studni kwantowych bazujących na materiałach tellurkowych (Cd,Zn,Mg)Te, druga opublikowana została w *Sperlattices and Microstructures* w 2020 r. i dotyczy luster Bragga wytwarzanych z materiałów II-VI (CdSe i ZnTe), a trzecia została opublikowana w 2023 r. w *Nanoscale* i dotyczy dynamiki ekscytonów w monowarstwach diselenku molibdenu. Pozostałych sześć prac ukazało się w latach 2020-2022, w większości w znakomitych periodykach, takich jak *Nanophotonics*, *Nanoletters*, *Nanotechnology* czy *Physical Review B*. Tematyka tych prac jest bardzo szeroka. Obejmuje takie zagadnienia, jak energia naładowanych ekscytonów w studniach kwantowych (Cd,Mn)Te, linie ekscytonowe w dichalkogenidkach metali, efekty lokalnego pola w ultraszybkich oddziaływaniach światła z materią w monowarstwach MoSe<sub>2</sub>, rezonans ODMR z rozdzielczością kątową oraz czasy relaksacji jonu magnetycznego w studniach kwantowych. Jak widać z powyższego podsumowania, **żadna** z dziewięciu prac stanowiących dorobek publikacyjny doktorantki nie jest związana z tematyką przedłożonej rozprawy doktorskiej. Tak więc wyniki zawarte w rozprawie nie zostały do tej pory opublikowane. Tym niemniej wymóg publikacyjny został spełniony, ponieważ, zgodnie z §4

pkt. 3a Uchwały Nr 159 Senatu Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 29 czerwca 2022 r., do nadania stopnia doktora wymagana jest publikacja co najmniej jednego artykułu w czasopiśmie naukowym, nie ma natomiast wymogu, aby artykuł ten był powiązany tematycznie z przedkładaną rozprawą doktorską.

Doktorantka ma także w swoim dorobku siedem osobiście wygłoszonych wystąpień konferencyjnych oraz osiem osobiście prezentowanych plakatów na konferencjach międzynarodowych. Trzeba zaznaczyć, że tematy wszystkich plakatów oraz cztery z osobiście wygłoszonych referatów ustnych pokrywają się z tematyką rozprawy doktorskiej, więc można przyjąć, że wyniki umieszczone w pracy zostały poddane ocenie środowiska naukowego.

**Ocena ogólna rozprawy.** Praca doktorska napisana jest zrozumiale, ładnym językiem i zawiera bardzo nieliczne literówki, których nie będę tutaj wymieniać. Praca jest też staranna pod względem edytorskim. Zawiera natomiast kilka błędnych bądź niefortunnych sformułowań, które wymienię omawiając poszczególne rozdziały.

We wstępie autorka, nie podając żadnych szczegółów, podkreśla potencjalne znaczenie badań pojedynczych domieszek magnetycznych dla opracowania tranzystora o rozmiarach nanometrowych. Autorka określa potencjalne zastosowania w elektronice jako motywację przedstawianej rozprawy. W rozdziale tym, na stronie 4, znajduje się nieścisłość w zdaniu, które brzmi: „Każdego roku liczba tranzystorów na mikroczipie podwaja się, spełniając prawo Moore’a”. Otóż prawo Moore’a nie jest prawem w sensie fizycznym, jest to tylko fenomenologiczna zależność opisująca wzrost ilości tranzystorów w jednym układzie scalonym w funkcji czasu, która do tej pory przebiega według podobnego schematu. W tym sensie prawa Moore’a nie można „spełnić”. Należałoby raczej powiedzieć, że „pozostaje w zgodności z prawem Moore’a”. W ostatnim zdaniu wstępu autorka pisze też, że wszystkie próbki, pomiary i obliczenia zostały przez nią osobiście wykonane. Jednak kropki kwantowe CdSe domieszkowane żelazem zostały wyhodowane przez promotora pracy kilka lat wcześniej, co autorka przyznaje na stronie 88.

W rozdziale 2 omówione zostały pokrótce półprzewodniki półmagnetyczne, zerowymiarowe struktury półprzewodnikowe oraz pojedyncze domieszki magnetyczne w kropkach kwantowych. W rozdziale tym znajduje się kilka nieścisłości. Na stronie 6 Autorka błędnie podaje angielski odpowiednik terminu „półprzewodniki półmagnetyczne” jako *Diluted Magnetic Semiconductors*, *DMS*, tymczasem angielski odpowiednik tego zwrotu to *semimagnetic semiconductors*. Polski odpowiednik angielskiego zwrotu *Diluted Magnetic Semiconductors* stanowi zwrot „rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne”. Z kolei, na stronie 7 autorka stwierdza: „Po dokładnym przebadaniu objętościowych półprzewodników półmagnetycznych przyszedł czas na obniżenie ich wymiarowości w celu wzmocnienia zjawisk ekscytonowych”. Półprzewodniki półmagnetyczne są badane pod kątem różnego rodzaju zastosowań, a badania i zastosowania optyczne stanowią jedynie ich część. Zgodnie z tym, obniżenie wymiarowości tych materiałów, a także wielu innych, było niezwykle ciekawe z badawczego punktu widzenia, ponieważ implikuje ono istotne zmiany właściwości elektronowych i wiąże się z perspektywą nowych zastosowań w wielu dziedzinach. Dlatego

mocne twierdzenie, że **celem** obniżenia wymiarowości półprzewodników półmagnetycznych jest wzmocnienie zjawisk ekscytonowych świadczy o dość wąskim postrzeganiu przez doktorantkę tej klasy materiałów. Cały rozdział 2 liczy cztery strony tekstu. Pomimo tej niewielkiej objętości daje on ogólne wprowadzenie do tematyki prowadzonych badań oraz przedstawia uzasadnienie objęcia badaniami domieszek wanadu oraz niklu.

Rozdział 3 omawia metodologię przeprowadzonych badań. Metoda epitaksji z wiązek molekularnych została omówiona krótko, ale w sposób jasny. Zostały podane podstawowe cechy metody, schemat komory wzrostu, a także czystość zastosowanych materiałów, sposób sterowania wzrostem oraz sposób kontroli *in situ* jakości powstających warstw. Dwa następne podrozdziały opisują metodę pomiaru mikrofotoluminescencji i magnetospektroskopii z rozdzielczością polaryzacyjną. W obu przypadkach podany został schemat układu pomiarowego, jego najważniejsze cechy oraz sposób prowadzenia pomiarów. Opis ten także uważam za klarowny i wyczerpujący.

Rozdział 4 dotyczy wytwarzania kropek kwantowych CdTe metodą epitaksji z wiązek molekularnych. Doktorantka wyjaśnia dobór materiałów tworzących kropkę oraz barierę, a następnie opisuje sposób wzrostu buforów CdTe i ZnTe, wyznaczanie tempa wzrostu oraz wzrost kropek CdTe. Rozdział został zilustrowany obrazami RHEED zarejestrowanymi po kolejnych etapach wzrostu oraz wykresem przedstawiającym pomiar odbicia wykonywany *in situ*. Rozdział zredagowany jest jasno, ale pewne zagadnienia wymagają dodatkowego wyjaśnienia. Na przykład, na stronie 25 doktorantka pisze, że ze względu na ryzyko wygenerowania interferencji w sygnale optycznym oraz możliwość świecenia bufora ZnTe w zakresie fotoluminescencji kropek kwantowych, wytwarzanie grubej warstwy tellurku cynku nie zostało przyjęte jako standardowa procedura. Jednak, jak wynika z rys. 6.2, taką właśnie procedurę zastosowano w przypadku kropek CdTe domieszkowanych wanadem, podczas gdy kropki CdTe domieszkowane niklem zostały istotnie wytworzone z buforem CdTe. Ponieważ jednak każda z dwóch rodzajów kropek wyhodowanych osobiście przez doktorantkę została wytworzona inaczej, trudno tutaj mówić o standardowej procedurze. Nie jest też dla mnie jasne, dlaczego kropki CdTe domieszkowane wanadem mogły być jednak wytworzone z barierą ZnTe, a w przypadku kropek domieszkowanych niklem trzeba było zastosować barierę CdTe komplikując nieco proces wzrostu? W pracy brak stosownego komentarza.

Drugie pytanie dotyczy pokrywania bufora warstwą telluru. W pracy użyto sformułowania: „Istniała temperatura, w której na powierzchni próbki odkładał się Te w postaci amorficznej”. Jaka jest to temperatura? Dlaczego nie podano jej w pracy?

W podpisie do rys. 4.5 zaznaczono, że poszczególne ujęcia nie pochodzą z tych samych kierunków krystalograficznych. Nie jest dla mnie jasne, dlaczego? Na stronie 30, opisując tworzenie się kropek kwantowych poprzez utworzenie naprężonej warstwy zwilżającej autorka pisze: „Jest to mechanizm wzrostu Stranski-Krastanov”. Termin ten został bezpośrednio przetłumaczony z angielskiego wyrażenia „Stranski-Krastanov growth”, tymczasem w języku polskim powinien być przetłumaczony z uwzględnieniem odmiany nazwisk, jako „wzrost Stranskiego-Krastanova”. Na tej samej stronie, kilka wersów poniżej autorka pisze: „Pierwszą i najczęściej wykorzystywaną metodą było nałożenie na cienką

warstwę CdTe amorficznego telluru. **Związek** ten...” Tymczasem tellur jest **pierwiastkiem**, a nie związkiem chemicznym.

Rozdział 5 stanowi wprowadzenie do przeprowadzonych przez doktorantkę pomiarów optycznych. Zawiera on opis fotoluminescencji z kropek kwantowych wraz z wprowadzeniem w problematykę kompleksów ekscytonowych, krótkie omówienie pomiarów mikrofotoluminescencji w polu magnetycznym dla kropki kwantowej nie zawierającej domieszek oraz opis teoretyczny kropki kwantowej zawierającej nośniki ładunku. Rozdział ten, chociaż krótki (9 stron wraz z rysunkami), jest przejrzysty i stanowi dobre wprowadzenie do dalszej części rozprawy, chociaż nie wszystkie kwestie zostały wyczerpująco potraktowane. Autorka klarownie wyjaśnia, w jaki sposób wyodrębniała linie ekscytonowe pochodzące z tej samej kropki kwantowej, brakuje natomiast wyjaśnienia jak odróżniane były linie pochodzące od trionu dodatniego oraz ujemnego. Tego wyjaśnienia brakuje także w dalszej części pracy. W opisie rys. 5.2 znajduje się tylko podane bez żadnego uzasadnienia ani powołania się na literaturę stwierdzenie, że „linia  $X^+$  zwykle pojawiała się w połowie odległości pomiędzy  $X$  a  $XX$ , natomiast trion ujemny występował pomiędzy  $X^+$  a  $XX$ ”. Jednak, wyniki pomiarów przytoczone w następnych rozdziałach nie zawsze są zgodne z tą regułą. Dodatkowo, na rysunku 5.3 linie ekscytonowe nie są w ogóle opisane, więc można się tylko domyslać, od jakiego rodzaju ekscytonów pochodzą. Jak można wnosić z innego zakresu energii, rysunek 5.3 dotyczy innej kropki kwantowej niż rys. 5.2a, więc nie można opierać się na interpretacji podanej na pierwszym rysunku. Dodatkowo, na rysunku 5.3 pojawiają się linie, które trudno zinterpretować. Na przykład w okolicy energii 1996 meV, gdzie oczekiwać można linii pochodzącej od pojedynczego ekscytonu spodziewamy się linii podwójnej, która wykazuje polaryzację liniową. Natomiast widzimy linię potrójną, przy czym jedna składowa nie jest spolaryzowana. Zapewne widać tu wkład od innych kropek kwantowych. Jednak kwestia ta powinna być przez doktorantkę starannie wyjaśniona.

W rozdziale 5.1 znajduje się też kilka niezręczności językowych oraz nieprecyzyjnych określeń. Na stronie 34 autorka niepotrzebnie używa określenia: „ujemnie naładowany elektron” oraz „dodatnio naładowana dziura”, podczas gdy wystarczyłoby napisać po prostu „elektron” oraz „dziura”. Na rysunku 5.2a autorka przedstawia przykładowe widmo pojedynczej kropki kwantowej pokazując na nim linie pojedynczego ekscytonu, bieksytonu oraz trionu dodatniego oraz ujemnego zmierzone dla polaryzacji prostopadłej oraz równoległej. Doktorantka stwierdza, że dla neutralnego ekscytonu oraz bieksytonu  $XX$  na rys. 5.2a obserwujemy linie podwójne z **rozszczieniem  $\delta_X$** , podczas gdy na prezentowanym wykresie tym nie ma żadnej linii podwójnej czy rozszczepionej, ponieważ dla każdej z polaryzacji widać tylko jedną linię związaną z neutralnymi ekscytonami, ale dla dwóch mierzonych polaryzacji linie te są przesunięte, przy czym  **$\delta_X$  jest wartością tego przesunięcia** w skali energii. Rozszczepienie widoczne jest natomiast na rys. 5.3, na którym pokazane są linie sumujące sygnały widoczne dla różnych polaryzacji.

W rozdziale 5.2 zawarto opis wyników mikrofotoluminescencji w polu magnetycznym i pojawianie się tzw. anticrossingów, ale tylko dla kropki kwantowej nie zawierającej jonów magnetycznych. Autorka stwierdziła, że w przypadku nanostruktury zawierającej domieszkę magnetyczną struktura widma jest bardziej skomplikowana, ale nie skomentowała, jakiego

rodzaju zmian w widmie można w tym przypadku oczekiwać. Podobnie, opis teoretyczny dotyczy kropki kwantowej zawierającej nośniki ładunku, ale nie zawierającej domieszki magnetycznej.

Kolejne trzy rozdziały, 6, 7 i 8, stanowią zasadniczą część rozprawy. Zawarte w nich są wyniki przeprowadzonych eksperymentów, ich interpretacja oraz obliczenia teoretyczne przeprowadzone przez doktorantkę. Każdy z trzech rozdziałów opisuje inny układ solotroniczny.

Rozdział 6 zawiera, moim zdaniem, najciekawsze wyniki rozprawy i poświęcony jest domieszce wanadu w kropkach kwantowych CdTe, która nie była dotychczas badana. Doktorantka szczegółowo opisuje sposób wytworzenia przez nią metodą MBE czterech próbek o różnej zawartości wanadu oraz wybór próbki poddanej dalszym badaniom. Opis wytworzenia próbek opisany został jasno i zilustrowany odpowiednim schematem, obrazami RHEED oraz widmami mikrofotoluminescencji. Nie jest tylko jasne, dlaczego w tym przypadku nie zastosowano bufora CdTe, jak w przypadku próbki z niklem opisanej w następnym rozdziale. Autorce udało się zaobserwować kropkę kwantową zawierającą pojedynczy atom wanadu, zbadać mikrofotoluminescencję w polu magnetycznym oraz zależność widma od kąta polaryzacji liniowej. Określiła też ona cechy tego nie badanego do tej pory układu solotronicznego, takie jak brak zależności ekscytonu i bieksytonu od kąta polaryzacji liniowej, rozszczepienie linii dla trionu i escytonów neutralnych oraz anticrossingi w niezerowym polu magnetycznym, które są charakterystyczne dla kropek kwantowych z domieszkami magnetycznymi. Ponadto, doktorantka zaobserwowała, że, w przeciwieństwie do znanych systemów solotronicznych, dla kropek kwantowych CdTe z domieszką wanadu wartość rozszczepienia linii ekscytonowych jest różna dla escytonów neutralnych i dla trionu. Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonej zależności tego rozszczepienia od pola magnetycznego doktorantka postawiła hipotezę o liniowej zależności rozszczepienia od pola magnetycznego oraz przeprowadziła obliczenia, w których uzyskała zgodność z wynikami eksperymentu magnetofotoluminescencyjnego. Dodatkowo, dla wyjaśnienia braku anticrossingów w zerowym polu magnetycznym, postawiła hipotezę o wpływie na widmo naprężenia ścinającego i związanego z tym mieszania stanów w paśmie walencyjnym, którą sprawdziła wykonując odpowiednie obliczenia numeryczne i uzyskując dobrą zgodność z doświadczeniem. Ostatnia część rozdziału 6 została poświęcona zaobserwowanemu przez doktorantkę zjawisku redukcji linii ekscytonowych o połowę, co powiązała z fluktuacjami ładunku atomu wanadu.

Wyniki badań przedstawione w rozdziale 6 są oryginalne i ciekawe. Autorka podjęła też udaną próbę ich interpretacji popartą samodzielnie przeprowadzonymi obliczeniami numerycznymi. Pomimo ogólnej bardzo pozytywnej oceny, pewne zagadnienia nie są omówione właściwie i wymagają wyjaśnień czy korekty.

Na rys. 6.2 autorka podaje grubość warstwy kropek kwantowych jako 2,75 nm. Trudno uwierzyć w kontrolę procesu wzrostu z dokładnością do 0,5 Å. Z kolei, w opisie wanadu jako domieszki magnetycznej autorka stwierdza jednoznacznie: „W związkach II-VI atom wanadu podstawia kation dwuwartościowy, zatem w kryształce CdTe o strukturze blendy cynkowej

najczęściej wbudowuje się zastępując część atomów kadmu jako jon  $V^{2+}$ . Skąd taka pewność? Stwierdzenie to nie jest potem uzasadniane ani nie poparte żadnymi danymi literaturowymi. Z pewnością taki sposób wbudowywania się wanadu w strukturę krystalograficzną tellurku kadmu byłby pożądanym z punktu widzenia prowadzonych badań. Wiadomo jednak, że atomy domieszek, w tym także domieszek magnetycznych, mogą się wbudowywać w różne miejsca sieci krystalograficznej kryształu gospodarza, a sposób wbudowania i rzeczywiście zajmowane miejsce w sieci krystalograficznej na ogół silnie zależą od parametrów procesu wzrostu. Proszę autorkę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia i o uzasadnienie przyjętego założenia. Jest to istotny punkt, ponieważ w dalszej części tego rozdziału, podobnie jak w dwóch następnych, ułożenie atomu domieszki w pozycji podstawieniowej stanowi punkt wyjścia do określenia poziomów energetycznych tej domieszki.

Istotną kwestią też jest brak odpowiedniego opisu widm fotoluminescencyjnych na rys. 6.4, 6.5 oraz 6.6. Na przykład, na rys. 6.4 i 6.6 oznaczone są linie pochodzące od ekscytonów  $XX$ ,  $X^-$  oraz  $X$ , natomiast linia widoczna przy energii 1992 meV nie jest w ogóle opisana. Czy pochodzi ona od trionu dodatniego? Ta sama linia, również nieopisana, znajduje się na rys. 6.5. Dodatkowo, możemy na nim zobaczyć silną linię przy energii 1988 meV, która także nie została oznaczona na rysunku i nie jest skomentowana w tekście. Czy pochodzi ona od trionu  $X^+$  czy też może związana jest z innym przejściem?

Rozdział 7 dotyczy również kropek kwantowych CdTe, ale domieszkowanych niklem. W tym przypadku doktorantka także samodzielnie wytwarzała nanostruktury zawierające kropki, co zostało szczegółowo i jasno opisane oraz zilustrowane odpowiednimi obrazami RHEED, widmami odbicia oraz mikrofotoluminescencji. Autorce udało się po raz pierwszy zarejestrować widma kropek kwantowych CdTe zawierających nikiel. Doktorantka przedstawiła mapę zależności widma mikrofotoluminescencji od kąta polaryzacji liniowej, która ujawniła silny trion dodatni o złożonej strukturze oraz całkowitą polaryzację liniową ekscytonu i bieksytonu. Zmierzyła także mapę magnetofotoluminescencji pokazującą anticrossingi neutralnych ekscytonów widoczne wyłącznie w zerowym polu magnetycznym oraz silny sygnał od trionu dodatniego, który ujawnił skomplikowaną strukturę z wieloma składowymi ulegającymi rozszczepieniu w obecności pola magnetycznego. Badania magnetoluminescencji pokazały jednak, że domieszka niklu często wbudowuje się zarówno w kropkę kwantową CdTe jak też w barierę ZnTe w jej pobliżu, co skutkowało podwojeniem się linii i znacznym skomplikowaniem map magnetofotoluminescencji. Doktorantka zaobserwowała także zwiększenie ilości linii związane ze zmianą stanu ładunkowego, podjęła więc próbę ustabilizowania tego stanu ładunkowego poprzez przyłożenie napięcia. Doktorantce udało się skontaktować próbkę i potwierdzić skuteczność stabilizacji stanu ładunkowego kropki kwantowej bez domieszki niklu oraz z domieszką niklu oddziałującą z badaną nanostrukturą, ale wbudowaną w barierę ZnTe. Pomimo, że wysoki stopień komplikacji widm zaobserwowanych przez doktorantkę w badaniach magnetospektroskopowych nie pozwolił na interpretację danych z dopasowaniem modelu teoretycznego, wyniki doświadczalne zawarte w rozdziale 7 uważam za ciekawe i oryginalne. Jednak, podobnie jak w przypadku poprzedniego rozdziału, mam wątpliwości dotyczące identyfikacji linii naładowanych ekscytonów. W przypadku kropki kwantowej CdTe

z domieszką wanadu trion ujemny znajduje się w połowie odległości pomiędzy ekscytonami X a XX, natomiast trion dodatni pomiędzy ekscytonem XX a  $X^-$ , jak widać to na rys. 6.12. Natomiast w przypadku kropki kwantowej z domieszką niklu, położenie ekscytonów  $X^-$  i  $X^+$  jest odwrócone, jak pokazano to na rys. 7.10. Nie jest dla mnie jasne, co może być przyczyną tego efektu.

Rozdział 8 poświęcony został badaniom kropek kwantowych CdSe z domieszką żelaza. Ten układ solotroniczny został wytworzony i przebadany przez promotora rozprawy kilka lat wcześniej, natomiast mgr Karolina Połczyńska po raz pierwszy wykonała badania tego układu pod napięciem. Doktorantce udało się wykonać pomiar mikroftoluminescencji w funkcji napięcia, który pokazał, że możliwa jest zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej poprzez zmianę przykładanego napięcia. Wykonała też pomiar map magnetofotoluminescencji dla dwóch wartości napięcia, odpowiadającego reżimowi dodatniemu z widocznym trionem  $X^+$  oraz reżimowi ujemnemu z widocznym trionem  $X^-$ , w którym po raz pierwszy zaobserwowała kompleksy ekscytonowe  $X^{2-}$  oraz  $XX^-$  w kropkach CdSe domieszkowanych żelazem. Mgr Karolina Połczyńska przeprowadziła też symulacje numeryczne dla ekscytonu neutralnego kropki kwantowej, w których uzyskała dobrą zgodność z mapą magnetofotoluminescencji.

W rozdziale 9 mgr Karolina Połczyńska bardzo krótko podsumowała otrzymane wyniki oraz zarysowała perspektywę dalszych badań. Przedstawione przez nią plany pomiarów magnetospektroskopowych w wyższych polach magnetycznych, w konfiguracji Faradaya czy też pomiary rezonansowe PLE uważam za interesujące i warte realizacji. Chciałabym ją jednak zachęcić do poszerzenia zakresu stosowanych metod pomiarowych, na przykład o metody mikroskopii elektronowej czy skaningowej mikroskopii fotoelektronowej, które mogłyby w ciekawy sposób uzupełnić badania optyczne czy magnetoptyczne.

## Podsumowanie

Reasumując, rozprawa doktorska mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej prezentuje jej ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk fizycznych. Rozprawa zawiera wiele interesujących i oryginalnych rezultatów w zakresie badań optycznych i magnetoptycznych półprzewodnikowych kropek kwantowych z domieszkami jonów magnetycznych, a tym samym świadczy o umiejętności prowadzenia przez mgr Karolinę Ewę Połczyńską samodzielnej pracy naukowej. Uważam, że **rozprawa doktorska mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej zatytułowana „Wytwarzanie, identyfikacja i kontrola stanu ładunkowego epitaksjalnych kropek kwantowych z pojedynczymi domieszkami magnetycznymi V, Ni oraz Fe”** spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U.2020, poz. 85 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie **mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej** do dalszych etapów postępowania w celu nadania jej stopnia doktora nauk fizycznych.

*Elżbieta Guzik*