



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

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej została przygotowana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Pacuskiego. Celem pracy było wytworzenie epitaksjalnych, samoorganizujących się kropek kwantowych domieszkowanych pojedynczymi jonami metali przejściowych, a następnie zbadanie właściwości optycznych takich nanostruktur. Badania te są istotne, gdyż przyczyniają się, z jednej strony, do rozwoju technik epitaksjalnych wytwarzania obiektów o obniżonej wymiarowości, z drugiej strony, do lepszego zrozumienia magnetyzmu w nanoskali, i wreszcie z trzeciej strony ze względu na możliwe zastosowania pojedynczych jonów do zapisu i przetwarzania informacji. Tematyka pracy doktorskiej mgr Połczyńskiej dotyczy zatem ważnych i aktualnych problemów naukowych.

Rozprawa jest napisana w języku polskim w niezwykle poprawny i przejrzysty sposób. Autorka wprawdzie balansuje często na granicy slangu naukowego, a nawet przekracza tę granicę, co niekiedy utrudnia zrozumienie jej myśli (poniżej przytaczam konkretne przykłady), niemniej tezy i osiągnięcia jej pracy opisane są bardzo jasno. Rozprawa składa się z dziewięciu rozdziałów i jej zasadnicza część liczy 102 strony. Bibliografia składająca się 57 pozycji jest raczej skromna biorąc pod uwagę fakt, że badania półprzewodników litych i nanostrukturizowanych z jonami magnetycznymi oraz kropek kwantowych to dziedziny nauki rozwijane od dziesięcioleci. W szczególności dosyć kuriozalnym jest niewłączenie do bibliografii prac grupy prof. Karczewskiego, skoro sporą część rozprawy Autorka poświęca na opis metodologii procesu hodowania kropek kwantowych z tellurku kadmu.

Rozdziały 1 i 2 stanowią wprowadzenie do badań Autorki, przedstawiają motywację i ogólny stan wiedzy na temat właściwości pojedynczych jonów w kropkach kwantowych. Rozdziały te niewiele różnią się zawartością: oba generalnie skupiają się na historycznym tle badań Autorki i nie przybliżają czytelnikowi zagadnień fizycznych, z którym Autorka mierzyła się w swojej pracy. Rozdział 2 zwłaszcza pozostawia znaczny niedosyt — czyta się go bardziej jak część rozprawy doktorskiej z historii fizyki niż z fizyki nanostruktur. Zwyczajowo, rozprawy doktorskie zawierają rozdział, w którym kandydatka lub kandydat przedstawia opis zjawisk fizycznych będących obiektem badań. W rozprawie mgr Połczyńskiej brak takiego rozdziału. Utrudnia to znacznie stwierdzenie, czy kandydatka posiada ogólną wiedzę teoretyczną w swojej dyscyplinie naukowej, co jest przecież wymogiem stawianym przez ustawę o nauce rozprawom doktorskim. Dodatkowo, brak solidnego opisu teoretycznego utrudnia zrozumienie podejścia Autorki do pewnych konkretnych problemów badawczych (np. do modelowania widm fotoluminescencji — *vide infra*).

Rozdział 3 poświęcony jest opisowi układów eksperymentalnych, jakich Autorka używała w swojej pracy. Ten rozdział jest bardzo porządnym przewodnikiem dla przyszłych studentów i doktorantów chcących kontynuować badania mgr Połczyńskiej. Jedynym ewentualnie uchybieniem jest brak opisu monochromatora przedstawionego na rys. 3.4 (str. 18), zwłaszcza że do tego nieistniejącego opisu odnosi się Autorka na str. 68.

W rozdziale 4 Autorka opisuje metodologię wytwarzania kropek kwantowych z tellurku kadmu. Ten rozdział również stanowi dobry przewodnik dla przyszłych studentów. Autorka opisuje poszczególne kroki podejmowane w celu wyhodowania kropek z CdTe i tłumaczy ich znaczenie. Niewątpliwie hodowanie nanostruktur w reaktorze do epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) jest obszarem badań, w którym Autorka czuje się bardzo pewnie. To czego stanowczo brakuje w tym rozdziale, jak i całej rozprawie, to mikroskopowego opisu, na jakimkolwiek poziomie abstrakcji, mechanizmu tworzenia się kropek kwantowych. Autorka kwituje temat na stronie 20 pisząc, że kropki tworzą się “wykorzystując naprężenie powstałe na skutek hodowania niewielkiej ilości kryształu o znacznie innej stałej sieci niż warstwa poniżej”. Czy ta warstwa poniżej powinna mieć większą czy mniejszą stałą sieci od warstwy powyżej? Na str. 30 Autorka nadal nie udziela odpowiedzi na to pytanie, gdy pisze, iż tworzenie się “zerowymiarowych nanostruktur półprzewodnikowych bazuje na niedopasowaniu sieciowym na poziomie kilku procent pomiędzy materiałem kropki kwantowej i bariery”. Z rozdziału 4 uważny czytelnik dowie się, jakie należy podjąć kroki, aby wyhodować kropki kwantowe w MBE, ale nie dowie się niczego o fizyce ich wzrostu.

Rozdział 5 poświęcony jest opisowi właściwości optycznych niedomieszkowanych kropek kwantowych z CdTe. Stanowi zatem logiczny wstęp dla dalszych rozdziałów, gdzie Autorka pokazuje jak te właściwości zmieniają się pod wpływem oddziaływania nośników uwiązanych w kropce w domieszką. Sporo w tym rozdziale sformułowań slangowych, nieprecyzyjnych bądź wręcz błędnych. Na przykład, na str. 34, Autorka pisze, że asymetria kropki kwantowej powoduje “niewielką różnicę pomiędzy poziomami energetycznymi stanów ekscytonowych o różnych zwrotach”. Na str. 37 Autorka pisze o “liniach spektralnych reprezentujących stany kwantowe układu”. Takie sformułowania rzucają mocne podejrzenie bardziej doświadczonemu czytelnikowi co do tego, czy Autorka rozumie jaka jest konstrukcja stanów ekscytonowych będących przedmiotem jej badań. Ponadto, pisze Autorka na str. 34, że triony emitują linie pojedyncze, co jest może akceptowalnym slangiem naukowym łatwym do zrozumienia, ale, niestety, nie objaśnia czytelnikowi mechanizmów fizycznych sprawiających, że widma luminescencji trionów składają się z pojedynczych linii. Rozdział 5 zawiera także podrozdział “Opis teoretyczny” (str. 38 i następne), gdzie Autorka stara się wyjaśnić, w jaki sposób modeluje widma luminescencji kropek. Niestety opis ten jest niedostateczny i na podstawie tylko tego, co jest w nim zamieszczone nie da się odtworzyć nie tylko rachunków Autorki, ale nawet toku jej myślenia. Autorka wspomina (str. 39), że do obliczenia widm stosuje reguły wyboru, ale nie jest jasne o co jej chodzi, skoro hamiltonian ekscytonu jaki rozważa opisuje wyłącznie stany jasne. Co więcej, Autorka pisze (str. 39), że po diagonalizacji tegoż hamiltonianu “Uzyskane dyskretne wartości energii były następnie rysowane na wykresie jako rozkłady Gaussa, by

uzyskać niezerową szerokość linii spektralnych. W ten sposób uwzględniono obsadzenie termiczne stanów o różnej energii.“ Przypuszczam, że Autorka modeluje widma jako funkcje Gaussa i dobiera ich szerokość tak, aby widma obliczone przypominały kształtem widma mierzone. Taka procedura jednak nie ma żadnego związku z uwzględnieniem termicznego obsadzenia stanów ekscytonowych. Zresztą następnie Autorka pisze, że “Aby uzyskać efekt podobny do wyników eksperymentalnych, w obliczeniach korzystano z wartości temperatury 30 K.” Nie tłumaczy jednak, gdzie w jej modelu ta temperatura występuje. Wydaje mi się, że ten sam efekt uzyskałaby Autorka, gdyby użyła temperatury równej nieskończoność. Ponadto, inspekcja wyników pokazanych na rys. 5.5a sugeruje, iż obsadzenia stanów ekscytonowych nie są termiczne. Na koniec Autorka zauważa, że temperatura helu w kriostacie wynosiła w czasie jej pomiarów 1.7 K, ale nie komentuje w ogóle rozbieżności pomiędzy tym faktem, a założoną w rachunkach temperaturą ekscytonów.

Zdecydowanie najlepszym, i najważniejszym, rozdziałem pracy mgr Połczyńskiej jest rozdział 6. Autorka opisuje w nim badania nad uzyskaniem pojedynczej domieszki jonu wanadu V^{2+} w kropce z CdTe. W bardzo logiczny sposób prowadzi czytelnika od metodologii hodowania próbek, przez omówienie wyników pomiarów optycznych, do rachunków modelowych. Przekonująco dowodzi, iż udało jej się zaobserwować, jako pierwszej na świecie, widmo ekscytynu oddziałującego z jonem V^{2+} w kropce CdTe. Widmo to przedstawione jest na rysunkach 6.4, 6.7 i 6.8. Wynik ten uważam za najdonioślejsze dokonanie Autorki. Pewien niedosyt budzi jednak brak opisu metody identyfikacji linii widmowych. To jest arcyważny aspekt skoro Autorka stawia tezę, iż na rysunkach 6.7 i 6.8 obserwujemy istotnie widmo neutralnego ekscytynu, X^0 . Niedosyt budzi także brak symulacji widma trionu ujemnego, X^- . Skoro udało się Autorce poprzez symulację odtworzyć widmo ekscytynu oddziałującego z jonem V^{2+} oraz obserwuje ona, jak twierdzi na str. 46 i rys. 6.4, widmo X^- z kropki z V^{2+} , to wykonanie symulacji dla trionu powinno być zadaniem po pierwsze naturalnym do wykonania, a po drugie bardzo łatwym. Brak prezentacji wyników takiej symulacji każe podejrzliwemu recenzentowi domniemywać, iż symulacja dla X^- nie zgadzała się z wynikami doświadczalnymi i podważała odważną tezę postawioną na podstawie samego widma X^0 .

Rozdział 7 poświęca Autorka badaniom wpływu domieszkowania jonami niklu na fotoluminescencję kropek z CdTe. Struktura tego rozdziału jest bardzo podobna do struktury rozdziału 6. Autorka rozpoczyna od opisu szczegółów wytwarzania próbek, a następnie prezentuje wyniki badań spektroskopowych. W początkowym toku rozdziału Autorka stara się bardzo przekonać czytelnika, iż udało jej się uzyskać domieszkowanie kropek jonami Ni^{2+} . Na przykład, już dyskutując widma zespołów kropek (str. 66 i rys 7.4), pisze, że niższa wartość temperatury komórki efuzyjnej z niklem “przekładała się na niższy stopień domieszkowania”. Tymczasem jedyny wniosek, jaki na tym etapie jest uprawniony, to że wyższa temperatura prowadziła do wygaszania luminescencji. Na stronie 68, dyskutując wyniki przedstawione na rys. 7.5 Autorka pisze, że skomplikowany charakter widma “niewątpliwie wynikał z obecności domieszki magnetycznej wewnątrz kropki kwantowej”. To jest bardzo pochozny wniosek zwłaszcza, iż w trakcie pomiarów widmo owej kropki następnie utraciło swój skomplikowany charakter (rys. 7.8) i można je było łatwo zinterpretować jako widmo dość zwyczajnej kropki z CdTe (rys. 7.9). Zatem Autorka na stronie 73 zauważa, że “można wysnuć wniosek, że atom niklu skuteczniej wbudowywał się w barierę ZnTe,

niż w kropki kwantowe CdTe”. Niżej podpisany recenzent zgadza się z tym wnioskiem i, pomimo dużej ilości dobrej woli, nie widzi wśród wyników Autorki żadnych dowodów na uzyskanie kropek z CdTe domieszkowanej jonem Ni^{2+} . Pozostaje jednak otwarty na argumenty.

Dalsza część rozdziału 7 poświęcona jest opisowi badań kropek w strukturze diody Schottky’ego. Autorka wytworzyła takie struktury stosując bardzo proste, ale skuteczne podejście opierające się o kontaktowanie elektryczne do podłoża zamiast do domieszkowanej warstwy buforowej (jak zazwyczaj postępuje się w takiej sytuacji (Drexler et al. Phys. Rev. Lett. **73**, 2252 (1994))). Pomimo dużej odległości pomiędzy bramkami, kropki z CdTe ewidentnie poddane są działaniu pola elektrycznego, czego dowodzą zarówno znaczne przesunięcie Stokesa, jak i względne zmiany intensywności poszczególnych linii spektralnych. Umieszczenie kropek w strukturach z bramką otwiera ciekawe możliwości badań, więc uzyskanie takich struktur jest niewątpliwym osiągnięciem Autorki. Jej szczegółowym celem było ustabilizowanie fluktuujących ładunków w próbce, aby móc dokładniej przyjrzeć się owym chimerycznym skomplikowanym widmom, które interpretowała jako wynik oddziaływania nośników z jonem Ni^{2+} w pierwszej części rozdziału. Autorka twierdzi, że cel ten został osiągnięty i przywołuje tu wynik przedstawiony na rys 7.18, gdzie istotnie widać, że widmo zmienia się pod wpływem przykładanego napięcia: w okolicach 0 V widzimy wielokrotne linie, w silnie ujemnych i dodatnich napięciach — pojedyncze, szerokie linie. Nie jest powiedziane, czy to przypadkowy wynik, czy generalne zachowanie tych kropek. Nie jest też jasne, czy owa metoda w ogóle może być przydatna w dokładniejszym zbadaniu tych próbek.

Rozdział 8 przedstawia wyniki Autorki dotyczące kropek kwantowych z CdSe domieszkowanych jonami Fe^{2+} w strukturach bramkowanych. Nie jest dla mnie jasne, co jest celem Autorki w tych badaniach. Nie rozumiem także, co nowego wnoszą opisane w jej rozprawie wyniki do naszej wiedzy o kropkach domieszkowanych żelazem. Autorka generalnie obserwuje to, co zostało opublikowane wcześniej w pracy [25], czyli charakterystyczne zachowanie widma kropki z CdSe domieszkowanej jednym jonem Fe^{2+} . Autorka bada to zachowanie dla dwóch różnych napięć przyłożonych do bramki, ale nie dyskutuje w ogóle wyników. Przeprowadza znaną już z pracy [25] symulację widma luminescencji X^0 (ale nie trionów), uzyskuje jakieś parametry które pozwalają jej odtworzyć zachowanie zarejestrowane doświadczalnie, ale nie dowiadujemy się następnie, czy wielkości tych parametrów zależą od napięcia. Autorka podkreśla, że osiągnięciem tego rozdziału jest identyfikacja przejść X^{2-} i XX^{-} dla kropki z Fe^{2+} (rys. 8.6). Czytelnik jednak nie dowiaduje się nigdzie, na jakiej podstawie Autorka dokonała tej identyfikacji.

W rozdziale 9 Autorka przedstawia podsumowanie wyników swoich badań oraz możliwe kierunki ich kontynuacji.

Chciałbym prosić, aby w czasie publicznej obrony Autorka udzieliła odpowiedzi na następujące pytania:

1. Na str. 30 Autorka, powołując się na pracę [39] wymienia trzy metody wytwarzania kropek z CdTe: (i) poprzez nałożenie warstwy amorficznego telluru, (ii) poprzez hodowanie metodą

warstwa po warstwie (ALE) oraz (iii) wygrzewanie w strumieniu pierwiastka budującego kropkę. W jaki sposób te metody wpływają na bilans między energią elastyczną a powierzchniową hodowanej warstwy? Poproszę także o podanie przykładu pracy, gdzie kropki zostały wytworzone metodą trzecią.

2. W jaki sposób symulowane są widma narysowane na rys. 5.5b, 6.7 i 6.8? Poproszę o wyjaśnienie, jakie reguły wybory ma Autorka na myśli i wśród jakich stanów zakłada termiczne obsadzenie.
3. W jaki sposób dokonuje Autorka identyfikacji linii widmowych na rys. 6.4, 6.11, 7.5 i 8.6? W szczególności — jakie są argumenty za przypisaniem odwrotnej sekwencji linii X^- i X^+ na widmie z rys. 6.11 do tej uniwersalnie obserwowanej w kropkach z CdTe (Kazimierczuk et al. Phys. Rev. B **84**, 165319 (2011)). Na jakiej podstawie zidentyfikowano linie X^{2-} i XX^- dla kropki CdSe z Fe^{2+} (rys. 8.6)?
4. Poproszę o wykonanie i przedstawienie symulacji widma X^- oddziałującego z jonem V^{2+} dla analogicznych parametrów, jak te użyte do symulacji X^0 (rys. 6.7 i 6.8). Poproszę o porównanie wyników ze zmierzonym widmem X^- .
5. Rozpisując stany jonu V^{2+} podlegające kolejnym oddziaływaniom obecnym w kropce z CdTe Autorka pomija wpływ naprężenia kropki. Natomiast w cytowanej na str. 87 i rys. 8.1 pracy [25] Smoleński i inni ustalili, iż wpływ tych naprężeń na właściwości jonu Fe^{2+} jest większy niż oddziaływania spin-orbita. Dlaczego wpływ naprężeń został pominięty w dyskusji właściwości V^{2+} ? Czy uwzględnienie ich zmieniłoby oczekiwania wobec właściwości X^0 w kropce z V^{2+} ? Podobnie dla jonów Ni^{2+} . Jak wyglądałaby struktura stanów Ni^{2+} , gdyby przyjąć tę samą hierarchię wielkości oddziaływań jak dla Fe^{2+} ?
6. Czy zachowanie spektroskopowe kropek w próbkach domieszkowanych niklem (rysunki od 7.5 do 7.9) da się wyjaśnić przez istnienie domieszki akceptorowej generującej nadmiar dziur i następnie dominację linii trionów dodatnich, X^+ , oraz ekscytonów wielokrotnie naładowanych dodatnio, X^{n+} , w widmie? Czy ze względu na bliskość energetyczną stanów dziurowych, słabe związanie dziur przez potencjał kropki oraz odpychanie elektrostatyczne, można sobie wyobrazić, że skomplikowane struktury spektralne to w widma tych kompleksów?
7. Na podstawie schematu stanów jonu Ni^{2+} przedstawionego na rys. 7.1, jakiej struktury widma luminescencji kompleksu X^0-Ni^{2+} i X^+-Ni^{2+} należy się spodziewać? Skoro degeneracja stanu podstawowego wynosi 1, to czy należy w ogóle spodziewać się jakiejś struktury subtelnej związanej z oddziaływaniem nośniki-jon?
8. Której polaryzacji napięcia odpowiada kierunek zaporowy dla struktury, której charakterystykę I-V Autorka przedstawia na rys. 7.14? Nawiasem mówiąc, stwierdzenie, że kształt tej charakterystyki (oraz tej z rys. 8.2b) przypomina charakterystykę prądowo-napięciową diody jest grubym nadużyciem. Poproszę także o wykres tej charakterystyki przedstawiający wartość bezwzględną prądu w skali logarytmicznej.
9. Jakiego zachowania w polu magnetycznym należy się spodziewać dla X^{2-} i XX^- w kropce z Fe^{2+} ? Poproszę o wykonanie symulacji analogicznych do tych z rys. 8.7 i o porównanie z wynikiem doświadczalnym.

Podsumowując, praca doktorska pani mgr Karoliny Ewy Połczyńskiej prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest uzyskanie kropki kwantowej z pojedynczym jonem V^{2+} oraz opis zachowania ekscytynu neutralnego w takiej kropce. Autorka także wykazuje się ogólną wiedzą teoretyczną w swojej dyscyplinie. Rozprawa spełnia zatem wymogi nakładane przez ustawę o nauce i, wobec tego, wnoszę o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów postępowania. Chciałbym jednakowoż na koniec dodać, iż przedstawiona rozprawa spełnia te wymogi w stopniu minimalnym. Brak rozdziału opisującego wyczerpująco mechanizmy fizyczne z jakimi Autorka się mierzy utrudnia stwierdzenie, czy posiada dostateczną wiedzę teoretyczną. Ponadto, w analizie wyników badań, zwłaszcza nad domieszkowaniem niklem, Autorka bardzo często wyciąga pochopne i nieuprawnione wnioski. Sprawia przez to wrażenie, jakby chciała w swoich wynikach znaleźć potwierdzenie dla założonej z góry tezy. Autorka wykonała solidną pracę doświadczalną, wytworzyła i zbadała materiały, których nikt przed nią nie wytwarzał i nie badał. Uważam, że jej wyniki zasługują na krytyczną i drobiazgową analizę pozbawioną przyzmatu z góry założonej tezy.



Łukasz Kłopotowski