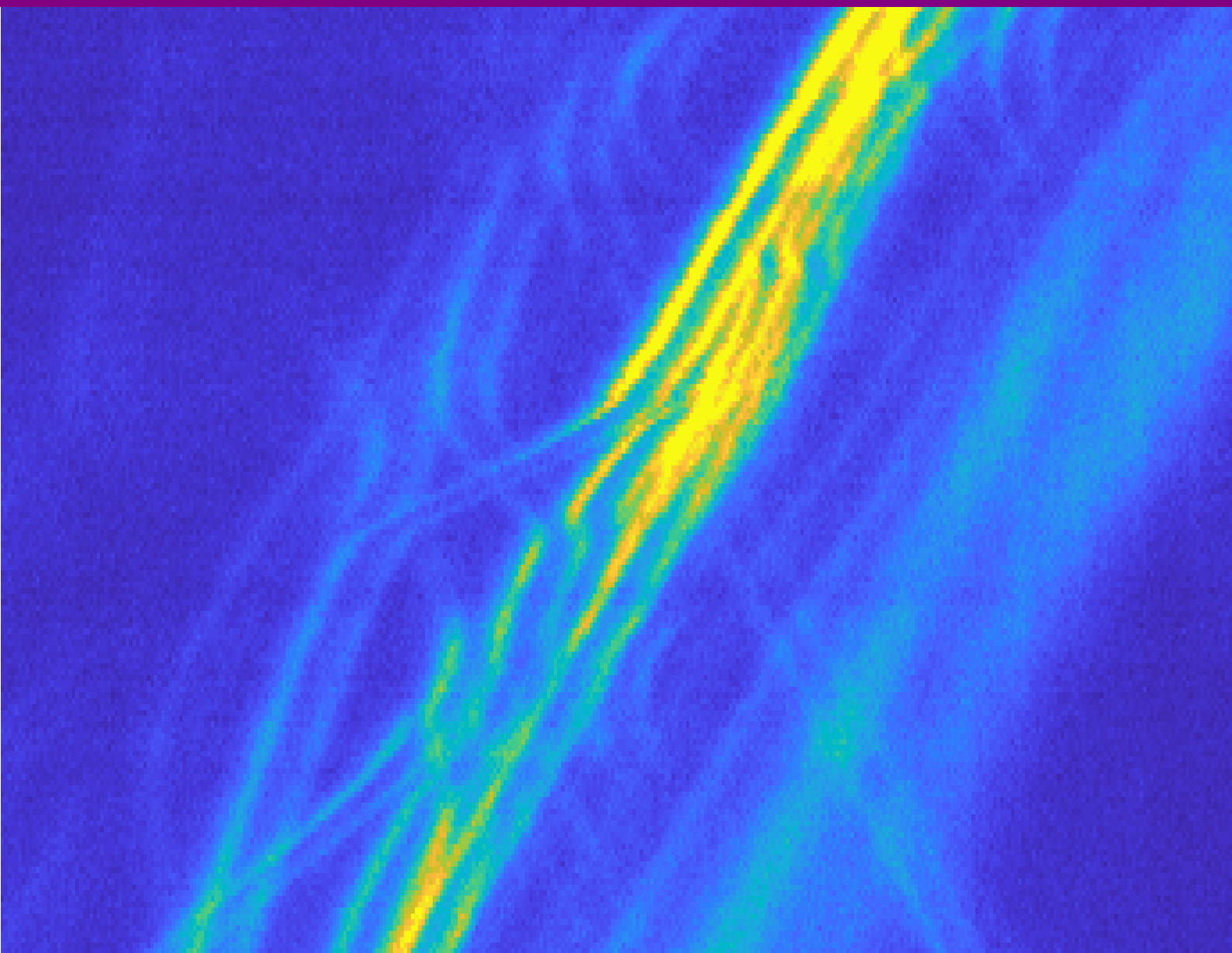


Karolina Ewa Połczyńska
Rozprawa doktorska



**Wytwarzanie, identyfikacja
i kontrola stanu ładunkowego
epitaksjalnych kropek kwantowych
z pojedynczymi domieszkami
magnetycznymi V, Ni oraz Fe**



Wytwarzanie, identyfikacja
i kontrola stanu ładunkowego
epitaksjalnych kropek kwantowych
z pojedynczymi domieszkami
magnetycznymi V, Ni oraz Fe



KAROLINA EWA POŁCZYŃSKA

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

*Praca doktorska pod kierunkiem
dra hab. Wojciecha Pacuskiego, prof. UW*

5 maja 2023

Streszczenie

Od dłuższego czasu w rozwoju przemysłu elektronicznego zwiększenie efektywności urządzeń jest równie istotne, co osiągnięcie przez nie jak najmniejszych rozmiarów. Ekstrapolując tendencję miniaturyzacji w przemyśle półprzewodnikowym, przypadkiem granicznym byłoby urządzenie jednoatomowe. Jednak przed zastosowaniem jakiegokolwiek rozwiązania technologicznego, konieczne jest zbadanie i zrozumienie zjawisk zachodzących w podobnym układzie.

Zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe domieszkowane jonami magnetycznymi, o których traktuje niniejsza rozprawa, stanowią najprostszy układ eksperymentalny pozwalający na optyczne badanie pojedynczych atomów w ciele stałym. W pracy zostały omówione trzy rodzaje domieszek magnetycznych w kropkach kwantowych, z których dwie (wanad oraz nikiel) były badane w ten sposób po raz pierwszy. Wytworzono dla nich serie próbek metodą epitaksji z wiązek molekularnych i przeprowadzono pomiary spektroskopowe, w tym także w polu magnetycznym.

Dla kropki kwantowej CdTe zawierającej pojedynczą domieszkę wanadu opracowano model wyjaśniający dane eksperymentalne. Zaobserwowano jedynie stany pochodzące od rzutu spinu $\pm\frac{1}{2}$, co pozwoliło wyciągnąć wniosek, że badany układ mógłby być odpowiednikiem kubitu w ciele stałym.

Podczas badań nanostruktur CdTe domieszkowanych nikiem zaobserwowano tendencję do samoistnej zmiany stanu ładunkowego jonu magnetycznego. W celu zapanowania nad tym zjawiskiem, opracowano metodę podłączania kontaktów elektrycznych do próbki. Przyłożenie napięcia elektrycznego do kropek kwantowych umożliwiło stabilizację fluktuującego ładunku badanego jonu magnetycznego, a także dostarczyło dodatkowych możliwości badawczych.

Korzystając z opracowanej metody podłączania kontaktów do struktur epitaksjalnych, przeprowadzono serię eksperymentów optycznych dla znanych już kropek kwantowych CdSe domieszkowanych żelazem. Przyłożenie napięcia do próbki umożliwiło zaobserwowanie dodatkowych kompleksów ekscytonowych zidentyfikowanych jako X^{2-} oraz XX^{-} , które w badanym układzie zaobserwowano po raz pierwszy.

Abstract

For a long time in the industry of electronics, the goal of increasing the efficiency of a device was as important as decreasing its size. The ultimate limit of miniaturization in the semiconductor technology is a single atom device. However, for any potential application of a given system, it is necessary to have a fundamental understanding of its various parameters and phenomena occurring therein.

Zero-dimensional semiconductor nanostructures doped with single magnetic ions, which are the subject of this thesis, are the simplest experimental system that enables optical investigations of a single atom in the solid state. In this work I discuss three examples of magnetic dopants, that can be embedded in single quantum dots, while two of them (Vanadium and Nickel) were never explored thus far. The investigated samples were manufactured by the Molecular Beam Epitaxy method and were optically characterized in spectroscopic and magnetospectroscopic measurements.

For the case of CdTe quantum dots with single Vanadium dopants a theoretical model is presented, that explains experimentally observed phenomena. Furthermore, the determination of Vanadium dopant spin equal to $\pm\frac{1}{2}$ shows that this system could be a solid state realization of a qubit.

The investigation of CdTe quantum dots doped with single Nickel ions showed their tendency to temporal variations of their charge state. Solving this issue required the development of a method of manufacturing electrical contacts for the studied samples. The application of an external electric field to the quantum dots allowed not only for the stabilization of their charge state but also opened up new possibilities for experimental studies.

In particular, the electrical contacting of epitaxially grown samples was utilized in order to further investigate an already partially explored system of CdSe quantum dots doped with single Iron ions. One of the most important outcomes was the first known observation of X^{2-} and XX^{-} states in these quantum dots.

Spis treści

1	Wstęp	4
2	Domieszki magnetyczne w półprzewodnikach i strukturach niskowymiarowych	6
2.1	Półprzewodniki półmagnetyczne	6
2.2	Zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe	7
2.3	Pojedyncze domieszki magnetyczne	8
3	Metodologia	11
3.1	Epitaksja z wiązek molekularnych	11
3.2	Mikrofotoluminescencja	14
3.3	Magnetospektroskopia z rozdzielczością polaryzacyjną	16
4	Wytwarzanie kropek kwantowych CdTe	19
4.1	Wybór materiałów	19
4.2	Wzrost buforów CdTe i ZnTe	24
4.3	Wyznaczanie prędkości wzrostu	27
4.4	Wzrost kropek kwantowych CdTe	29
5	Pomiary optyczne kropek kwantowych	32
5.1	Fotoluminescencja kropek kwantowych, kompleksy ekscytonowe, anizotropia	32
5.2	Kropka kwantowa w polu magnetycznym	37
5.2.1	Opis teoretyczny	38
6	Pojedyncza domieszka V^{2+} w kropkach kwantowych CdTe	41
6.1	Wanad jako domieszka magnetyczna, teoria pola ligandów	41
6.2	Domieszkowanie kropek kwantowych CdTe jonami wanadu	43

6.3	Pojedynczy jon V^{2+} w kropce kwantowej CdTe	46
6.4	Opis teoretyczny jonu V^{2+} w kropce kwantowej - hipoteza 1	49
6.5	Opis teoretyczny jonu V^{2+} w kropce kwantowej - hipoteza 2	52
6.6	Fluktuacje ładunku atomu wanadu	57
6.7	Podsumowanie	60
7	Pojedyncza domieszka Ni^{2+} w kropkach kwantowych CdTe	62
7.1	Nikiel jako domieszka magnetyczna	62
7.2	Domieszkowanie kropek kwantowych CdTe jonami niklu	63
7.3	Pojedynczy jon Ni^{2+} w kropce kwantowej CdTe	67
7.4	Zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej z jonem magne- tycznym	76
7.5	Podsumowanie	83
8	Kontrola stanu ładunkowego kropki kwantowej CdSe z do- mieszką Fe^{2+}	85
8.1	Żelazo jako domieszka magnetyczna w CdSe	86
8.2	Wytwarzanie kontaktów elektrycznych do próbek epitaksjalnych	87
8.3	Manipulacja stanem ładunkowym kropki kwantowej z domieszką magnetyczną	91
8.4	Obliczenia teoretyczne	96
8.5	Podsumowanie	99
9	Podsumowanie	100
9.1	Najważniejsze wyniki	100
9.2	Możliwości dalszych badań	101
	Lista badanych próbek	103
	Dorobek naukowy	104
	Bibliografia	107

Rozdział 1

Wstęp

Fizyka półprzewodników odgrywa niezwykle istotną rolę we współczesnym świecie. To właśnie na niej bazuje przemysł elektroniczny, który w dobie cyfryzacji jest obecny w każdej sferze życia. Wieloletnie dążenia do zwiększania wydajności przy jednoczesnym minimalizowaniu rozmiarów produkowanych urządzeń cały czas przesuwają technologiczną granicę miniaturyzacji.

Podstawowym budulcem elektroniki półprzewodnikowej jest złącze p-n, będące bazą do konstrukcji tranzystora, który jest uznawany za najważniejszy wynalazek XX wieku [1]. Został skonstruowany w 1948 roku, niezależnie przez Williama Shockley’a, Johna Bardeena i Waltera Brattaina w Bell Telephone Laboratories w Stanach Zjednoczonych [2] oraz przez Herberta Mataré i Heinricha Welkera z niemieckiego programu radarowego, którzy ukończyli swe dzieło we Francji, w Compagnie des Freins et Signaux Westinghouse [3]. Konstrukcja bazująca na kryształach germanu domieszkowanych na typ p i n była przełomowym odkryciem umożliwiającym dynamiczny rozwój przemysłu elektronicznego, produkującego urządzenia wydajniejsze i o coraz mniejszych rozmiarach. Kolejnym krokiem milowym było skonstruowanie przez Mohameda Atalla i Dawona Kahnga w 1959 [4] tranzystora typu MOSFET (metal-oxide semiconductor field-effect transistor) opartego na domieszkowanym kryształku krzemu pokrytym ciągłą, cienką warstwą metaliczną, oddzieloną od półprzewodnika warstwą izolującą, np. tlenku metalu. Struktura ta zdominowała rynek i do dziś jest silnie eksploatowana na skalę przemysłową.

Każdego roku liczba tranzystorów na mikroczipie podwaja się, spełniając prawo Moore’a [5]. Zjawisko to jest możliwe dzięki nieustannemu obniżaniu rozmiarów tranzystora, jednak ta tendencja nie może trwać w nieskończoność.

Obecny stan technologii umożliwia precyzyjne wykonywanie struktur o rozmiarach nanometrowych. W skrajnym przypadku ograniczeniem mogą okazać się rozmiary atomowe poszczególnych pierwiastków. Biorąc pod uwagę stałą tendencję miniaturyzacji, coraz istotniejszy staje się aspekt sterowania stanem kwantowym pojedynczego atomu.

Nanostruktury wykonywane na potrzeby elektroniki bazują na kryształach półprzewodnikowych, a jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów jest krzem. Przeprowadzenie badań obiektów kwantowych w środowisku krzemowym istotnie zwiększa ich potencjał aplikacyjny. W pracy [6] przedstawiono pionierski tranzystor oparty na pojedynczej domieszce fosforu w epitaksjalnym Si. Atom P został deterministycznie umieszczony w kryształ z precyzją jednej stałej sieci z wykorzystaniem techniki litograficznej wspomaganą skaningowym mikroskopem tunelowym (ang. Scanning Tunneling Microscope, STM). Zmieniając napięcie pomiędzy kontaktami możliwe było sterowanie stanem ładunkowym domieszki, a także dokładne wyznaczenie energii jonizacji zgadzającej się z obliczeniami teoretycznymi. Taki stopień kontroli pojedynczej domieszki daje ogromne nadzieje na rozwój urządzeń znajdujących zastosowanie np. w informatyce kwantowej i opartych na fizyce jednego atomu.

Szczególnie interesujący w kontekście potencjalnych zastosowań we wspomnianych dziedzinach okazuje się spin pojedynczej domieszki, co stanowi podstawową motywację niniejszej pracy, a argumenty wspierające tę tezę zostały szczegółowo omówione w rozdziale 2. Po opisanu w rozdziale 3 metod badawczych i układów pomiarowych, w rozdziale 4 przedstawiono sposób wytwarzania próbek umożliwiających badania pojedynczych domieszek przy pomocy kropek kwantowych. W kolejnych częściach pracy skupiono się na wynikach eksperymentalnych oraz obliczeniowych dla kropek kwantowych. W pierwszej kolejności scharakteryzowano niedomieszkowane zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe (rozdział 5). W dalszej części pracy znajdują się najistotniejsze i najbardziej nowatorskie wyniki dla kropki kwantowej CdTe domieszkowanej pojedynczym wanadem (rozdział 6) oraz niklem (rozdział 7). Są to domieszki badane pod tym kątem po raz pierwszy. W ostatnim rozdziale eksperymentalnym opisano metodę podłączania kontaktów elektrycznych do próbki epitaksjalnej, a także zaprezentowano jej skuteczność na przykładzie kropki kwantowej CdSe z pojedynczym jonem żelaza (rozdział 8). Wszystkie próbki, pomiary i obliczenia zostały wykonane osobiście przez autorkę pracy.

Rozdział 2

Domieszki magnetyczne w półprzewodnikach i strukturach niskowymiarowych

2.1 Półprzewodniki półmagnetyczne

Półprzewodniki magnetyczne, zawierające jako kation atom metalu przejściowego, były obiektem intensywnych badań już w latach 60. XX wieku [7]. Przejawiały one silne właściwości magnetyczne, w tym ferromagnetyzm, a także interesujące właściwości magnetoptyczne. Jednak pod względem szerokości linii spektralnych różniły się istotnie od typowych półprzewodników. Rewolucyjnym krokiem w kierunku ulepszenia właściwości magneto-ptycznych było użycie jedynie niewielkiej koncentracji jonów magnetycznych dodanych do niemagnetycznego półprzewodnika, co doprowadziło do wytworzenia w latach 70. tellurku kadmowo-manganowego, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [8] [9]. Okazało się, że taki zabieg istotnie wpłynął na właściwości magnetyczne badanej próbki, niewiele ujmując właściwościom optycznym znanym dla CdTe. Ten eksperyment zapoczątkował nową dziedzinę badań nad materiałami półprzewodnikowymi, w których część atomów sieci krystalicznej zastąpiono domieszkami magnetycznymi. Zostały one nazwane półprzewodnikami półmagnetycznymi (z ang. Diluted Magnetic Semiconductors, DMS).

Charakterystyczną cechą półprzewodników półmagnetycznych było oddziaływanie s,p-d pomiędzy spinem nośników a spinem jonów magnetycznych. Szczególnie interesujące pod tym względem okazały się materiały II-VI czyli,

stosując nowe nazewnictwo, związki składające się z atomów z XII i XVI grupy układu okresowego. W takich sieciach krystalograficznych atom metalu przejściowego mógł wbudować się jako kation dwuwartościowy bez lokalnej zmiany zawartości nośników w kryształach. Skutkowało to znacznie lepszą rozpuszczalnością domieszek w bazowym półprzewodniku, czyli efektywniejszym wbudowywaniem się w próbkę. Rekordowo dobrze na tle pozostałych jonów magnetycznych wypadał mangan, którego zawartość x w związku $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ otrzymanym metodą Bridgman'a potrafiła wynosić nawet 0,77 [10]. Powodem tego zachowania był najprawdopodobniej w połowie zapełniony orbital $3d$ w jonie Mn^{2+} , który umożliwiał utworzenie wiązań podobnych do tych wytwarzanych przez atomy z grupy II, które miały całkowicie zapełnioną powłokę d . Pozostałe atomy metali przejściowych wbudowywały się w półprzewodniki półmagnetyczne o wiele mniej wydajnie [11].

Po dokładnym przebadaniu objętościowych półprzewodników półmagnetycznych, przyszła pora na obniżenie ich wymiarowości w celu wzmocnienia zjawisk ekscytonowych. Naturalnym krokiem zatem było wytwarzanie nanostruktur o właściwościach magnetycznych. Domieszkowanie pogarsza właściwości optyczne półprzewodnika, ale wytworzenie np. studni kwantowej znacznie poprawia odpowiedź optyczną od próbki i umożliwia uzyskanie niedostępnych do tej pory informacji [12]. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru badanych struktur, zmniejszała się liczba badanych atomów, w tym także jonów metali przejściowych. W skrajnym przypadku możliwe było badanie pojedynczych domieszek magnetycznych w ciele stałym, będące tematem przewodnim niniejszej rozprawy.

2.2 Zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe

Kropki kwantowe (z ang. quantum dots, QDs) to zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe, w których ograniczenie nośników we wszystkich trzech wymiarach osiągane było przez ich niewielkie rozmiary porównywalne z długością fali De Broglie'a λ_{DB} , która przyjmowała wartości rzędu 10-100 nm w przypadku elektronu w ciele stałym w niskich temperaturach [13]. Sygnał fotoluminescencji pochodzący od kropek kwantowych miał postać wąskich linii spektralnych, podobnie jak w przypadku przejść optycznych w atomach. Z tego

powodu QDs bywały nazywane "sztucznymi atomami", a zjawiska kwantowe zachodzące w ich wnętrzu można było opisać za pomocą relatywnie prostego modelu teoretycznego. W dodatku istniał cały wachlarz możliwości modyfikacji właściwości kropek kwantowych, na przykład za pomocą manipulowania ich rozmiarami, wytwarzaniem ich z różnych materiałów czy na przykład poprzez przykładanie do nich pola elektrycznego. Te wszystkie cechy sprawiały, że zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe stwarzały idealne warunki do testowania hipotez fizyki kwantowej oraz do poszerzania możliwości eksperymentalnych w skali nanometrowej.

Pierwsze eksperymenty z pojedynczymi kropkami kwantowymi były prowadzone już w latach 90. XX wieku [14]. Kolejnym kamieniem milowym było opublikowanie szczegółowej analizy właściwości magnetoptycznych pojedynczych kropek $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/(\text{Al})\text{GaAs}$ [15]. Kropki kwantowe na skalę przemysłową wykorzystano do wytworzenia telewizorów [16] o jasnych, energooszczędnych ekranach charakteryzujących się wyjątkową rozdzielczością kolorystyczną. Znalazły także swoje zastosowanie między innymi w kryptografii kwantowej jako źródła pojedynczych fotonów [17] oraz jako układy dwupoziomowe do produkcji bitów kwantowych [18]. Pomimo doprowadzenia już do licznych zastosowań technologicznych, badania podstawowe nad kropkami kwantowymi nadal cieszą się dużą popularnością [19].

2.3 Pojedyncze domieszki magnetyczne

Z biegiem lat liczba jonów magnetycznych w badanych strukturach półprzewodnikowych stopniowo malała, podążając za trendem minaturyzacji urządzeń. Pierwszym krokiem w tym kierunku było rozcieńczenie półprzewodników magnetycznych i wytworzenie DMS, a następnie obniżanie ich wymiarowości. Ostateczną granicą możliwą do osiągnięcia w tej kwestii, to badania pojedynczych jonów magnetycznych. Optyczne wyizolowanie jednego atomu było praktycznie niemożliwe, jednak umieszczenie go w znanym układzie, czułym na drobne zmiany, dało szansę na badanie wpływu pojedynczej domieszki na właściwości większego układu. W ten sposób można było uzyskać informację na temat interesującego atomu. Do tego celu idealnie nadawały się epitaksjalne zerowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe, co w połączeniu z wiedzą na temat półprzewodników półmagnetycznych było podwalinami nowej dziedziny nauki nazwanej solotroniką [20].

Solotronika [20] to nauka badającą właściwości optoelektroniczne pojedynczych domieszek w ciele stałym. Pierwszym przebadanym układem solotronicznym były kropki kwantowe CdTe domieszkowane jonami Mn^{2+} [21]. Szczegółowa analiza właściwości magnetoptycznych zaowocowała dokładnym schematem poziomów energetycznych oraz szczegółowymi informacjami na temat interakcji spinu manganu z nośnikami w nanostrukturze.

Po zdobyciu wiedzy na temat Mn^{2+} w kropce kwantowej, przyszła pora na podjęcie próby kontroli tego systemu. Wykonując próbkę przy użyciu przewodzącego podłoża i dodając aluminiową elektrodę na powierzchni, udało się podłączyć kontakty elektryczne i sterować stanem ładunkowym układu poprzez przykładane napięcie [22]. Podobny eksperyment, jednak dla zupełnie innej struktury, został opisany w niniejszej pracy w rozdziale 8. Z punktu widzenia przyszłych zastosowań technologicznych, poznanie tajników dynamiki spinu jonu [23] jest bardzo istotnym zagadnieniem. Wszystkie te eksperymenty zostały przeprowadzone dla atomu manganu, jednak blok metali przejściowych nie ogranicza się jedynie do tego pierwiastka. Mimo to przez wiele lat pozostałe domieszki magnetyczne w kropkach kwantowych nie zostały przebadane. Panowało wówczas przekonanie, że umieszczenie ich w nanostrukturze spowoduje powstanie kanałów rekombinacji bezpromienistej, wskutek czego sygnał optyczny byłby istotnie gorszy lub wręcz niemożliwy do zaobserwowania. Po zweryfikowaniu tych przypuszczeń [24] okazało się jednak, że obecność innych atomów metali przejściowych w kropkach kwantowych była możliwa do zaobserwowania.

Kolejne układy solotroniczne uwzględniały obecność w kropce kwantowej domieszek takich jak kobalt [24], żelazo [25] oraz chrom [26]. Każdy z przebadanych jonów magnetycznych charakteryzował się innymi właściwościami, w tym spinem jądrowym i elektronowym, w związku z czym ich interakcja z nośnikami w kropce kwantowej w polu magnetycznym była zupełnie inna. Gdyby badać w kropkach kwantowych jedynie te domieszki magnetyczne, o których wiadomo, że dobrze oddziałują z nośnikami pasmowymi w kryształach objętościowych, badania można by zakończyć na poznaniu wyżej wymienionych jonów. Natomiast w niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki eksperymentalne dla kropek kwantowych zawierających pojedynczy atom wanadu (rozdział 6) lub niklu (rozdział 7), czyli domieszek magnetycznych, dla których nie wykazano jeszcze zjawisk optycznych typowych dla objętościowych DMS.

Informacje na temat przebadanych półprzewodników półmagnetycznych zdecydowanie ułatwiały interpretację danych dotyczących kropek kwantowych wykonanych z tych materiałów. Jednak domieszkowanie materiałów objętościowych jonami magnetycznymi wpływało negatywnie na właściwości optyczne próbek. W szczególności istniały układy, które potencjalnie mogłyby być interesującymi DMS, ale eksperymentalnie nie wykazywały na tyle istotnych właściwości magnetoptycznych, by możliwe było wyciągnięcie konkluzyjnych wniosków na ich temat. Głównym powodem takiego zachowania były najprawdopodobniej bezpromieniste kanały rekombinacji, powstałe na skutek domieszkowania, a także poszerzenie linii ekscytonowych związane z nieporządkiem wprowadzanym przez jony magnetyczne. Wraz z obniżeniem wymiarowości struktur malała również ilość badanych jonów, a zatem wzrastała szansa na poznanie właściwości nieprzebadanych do tej pory układów jonów metali przejściowych w półprzewodnikach. Przykładem ilustrującym takie zachowanie był eksperyment opisany w rozdziale 7. Udało się z powodzeniem zaobserwować oddziaływanie pojedynczego niklu z kropką kwantową CdTe, podczas gdy brak w literaturze doniesień na temat półprzewodnika półmagnetycznego bazującego na tych pierwiastkach.

Rozdział 3

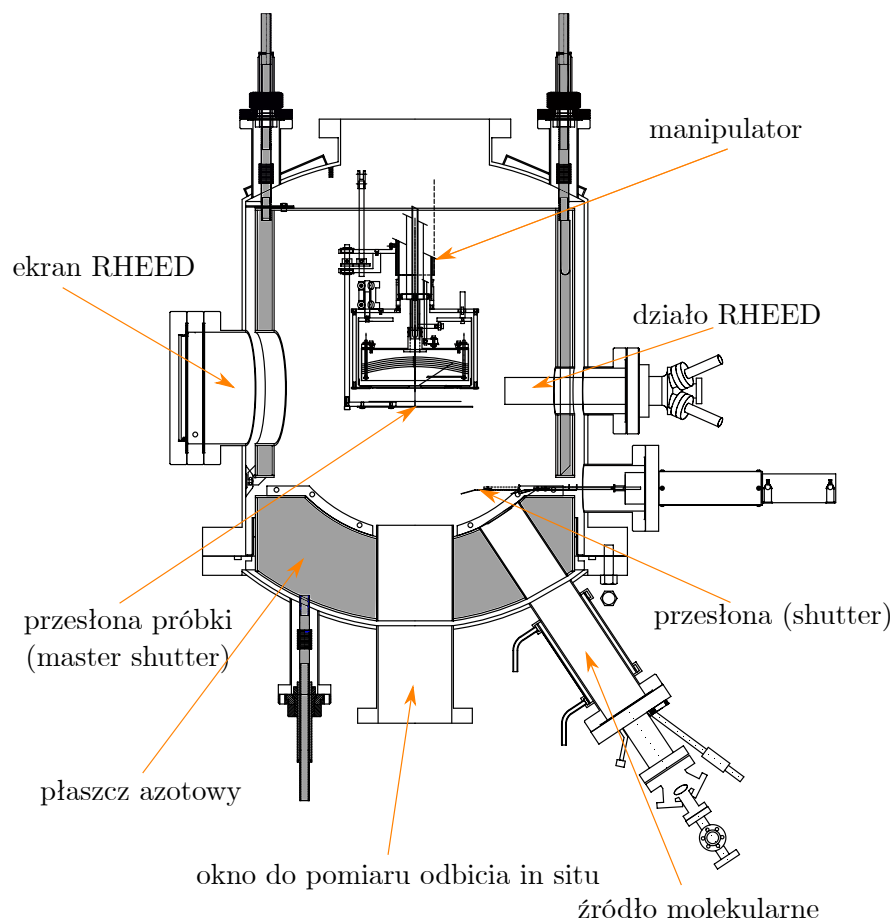
Metodologia

3.1 Epitaksja z wiązek molekularnych

Epitaksja z wiązek molekularnych to technika umożliwiająca wytwarzanie struktur o wysokiej jakości krystalicznej z precyzją co do monowarstwy atomowej. Wysoki stopień kontroli składu chemicznego próbki jest uzyskiwany poprzez zastosowanie ultra wysokiej próżni, rzędu 10^{-10} Torra (ok. $1,3 \times 10^{-8}$ Pa). W komorze głównej MBE, której schemat przedstawiono na rysunku 3.1 warunki próżniowe uzyskano dzięki kolejnemu użyciu pomp membranowej, turbomolekularnej, kriogenicznej i jonowej. Pompowanie pozwoliło na uzyskanie próżni rzędu 10^{-9} tora, a poprawę o dodatkowy rząd wielkości zostało umożliwione przez zalanie płaszcza azotowego komory głównej MBE.

Przed rozpoczęciem procesu wzrostu, podłoże umieszczano na manipulatorze (rys. 3.1), który umożliwiał obrót próbki oraz zawierał grzałkę zapewniającą kontrolę temperatury. Te dwa aspekty były kluczowe dla uzyskania możliwie jak największej jednorodności wytwarzanej struktury. Na manipulatorze, tuż poniżej miejsca na umieszczenie podłoża, znajdowała się przesłona próbki (z ang. master shutter). Zostawała otwarta na czas procesu wzrostu, a zamknięcie jej zapewniało dodatkową ochronę powierzchni epitaksjalnej podczas np. rozgrzewania lub chłodzenia pozostałych komponentów.

Wytwarzanie nanostruktur półprzewodnikowych nie byłoby możliwe bez posiadania odpowiednich materiałów. W maszynie MBE korzystano z pierwiastków o najwyższym możliwym stopniu czystości chemicznej (np. Cd, Zn i Te miały czystość na poziomie 7N, czyli 99,99999%), by zminimalizować ryzyko niepożądanego domieszkowania. Każdy z używanych materiałów został umiesz-



Rysunek 3.1: **Komora wzrostu MBE.** Schemat komory głównej maszyny używanej do wytwarzania związków II-VI metodą epitaksji z wiązek molekularnych.

czony we własnym źródle molekularnym a dokładniej w komórce efuzyjnej. Jej otwór skierowany był w stronę próbki i został wyposażony w przesłonę (z ang. shutter) umożliwiającą kontrolę nad uwalnianiem strumienia pierwiastka. Element ten był sterowany pneumatycznie i możliwe było zarówno uruchamianie go w sposób manualny, jak i zaprogramowanie sekwencji otwarć z poziomu komputera. Pierwsza metoda była szczególnie przydatna w początkowych etapach procesu hodowania, w szczególności podczas pomiaru strumieni pierwiastków. Druga metoda natomiast była wykorzystywana podczas wzrostu nanostruktur i istotnie przyczyniała się do powtarzalności przeprowadzanego procesu.

Pierwiastki znajdujące się w źródłach były podgrzewane do temperatur na tyle wysokich, by zachodziła sublimacja. W praktyce przekładało się to na temperatury odpowiednio 220°C dla kadmu, 340°C w przypadku cynku i 400°C jeśli chodzi o tellur. Takie warunki pozwalały na stosowanie tygielka pBN, czyli pyrolitycznego azotku boru i uzyskanie strumieni pierwiastków o ciśnieniu rzędu 10^{-7} - 10^{-6} tora. Metale przejściowe wymagały o wiele wyższych temperatur, powyżej 1000°C, dlatego w ich przypadku używano wysokotemperaturowej komórki efuzyjnej, wewnątrz której materiał był umieszczony w specjalnym tyglu wykonanym z tlenku glinu. Ze względu na użycie wysokich temperatur, wszystkie źródła były chłodzone zimną wodą prowadzoną w obiegu zamkniętym.

Proces wzrostu można było obserwować w czasie rzeczywistym na kilka sposobów. Jednym z nich był pomiar odbicia od próbki w trakcie hodowania (z łac. *in situ*, czyli w miejscu zachodzenia zjawiska). Komora MBE była wyposażona w specjalne okienko służące do tego celu. Zostało ono umieszczone w jej spodniej części, jak zaznaczono na rys. 3.1. W pozycji tej okienko zarosłoby bardzo szybko, uniemożliwiając pomiary. By temu zapobiec, wyposażono je w grzałkę, która była w stanie odparować z powierzchni większość użytych pierwiastków. W celu wykonania pomiaru reflektancji, kierowano w stronę podłoża wiązkę światła białego za pomocą światłowodu i soczewki, a następnie rejestrowano sygnał optyczny odbity od powierzchni epitaksjalnej. Odczytanie prędkości wzrostu było możliwe poprzez obserwację zmiany w czasie intensywności widma zbieranego ze stałego miejsca na próbce. Wadą takiego podejścia była konieczność zatrzymania obrotów podłoża na czas pomiaru, co mogło skutkować niewielkimi niejednorodnościami w grubości hodowanej warstwy. Zabieg ten wykonywano w czasie wytwarzania bufora a także przepro-

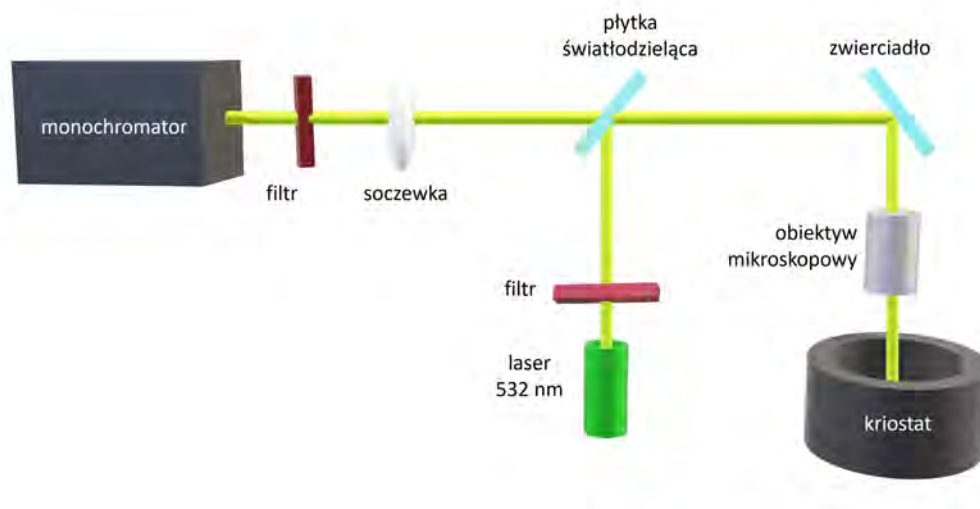
wadzano go w możliwie jak najkrótszym czasie, by jak najszybciej wznowić obroty próbki. Dzięki takiemu podejściu ewentualne różnice grubości stawały się zanedbywalne.

Kolejnym sposobem monitorowania procesu wzrostu był pomiar dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (z ang. *Reflection of High Energy Electron Diffraction*, RHEED [7]). Metoda ta polegała na oświetlaniu powierzchni rosnącej próbki wiązką elektronową o energii 8 keV, padającą pod bardzo niewielkim kątem ok. $1-3^\circ$. Elektrony ulegały wówczas jednocześnie odbiciu i dyfrakcji na wytwarzanej strukturze. Uzyskany w ten sposób obraz był rejestrowany za pomocą ekranu fluorescencyjnego i kamery, a jego analiza umożliwiała wyciągnięcie szeregu wniosków na temat kształtującej się powierzchni epitaksjalnej. Pomiar nie był prowadzony w sposób ciągły, a jedynie w momentach, w których informacje uzyskane za jego pomocą były istotne dla procesu wzrostu. Postępowano tak w celu zminimalizowania potencjalnych uszkodzeń próbki padającą na nią wiązką wysokoenergetycznych elektronów.

3.2 Mikrofotoluminescencja

Pierwszym krokiem po wytworzeniu próbki było zbadanie jej w laboratorium optycznym, mierząc jej fotoluminescencję z użyciem obiektywu mikroskopowego. Schemat układu pomiarowego został przedstawiony na rys. 3.2. Mikrofotoluminescencja zapewniała szybką odpowiedź zwrotną na temat powodzenia procesu wzrostu. Im lepszej jakości struktura, tym węższe i bardziej intensywne były jej linie emisyjne. W czasie optymalizacji warunków wzrostu jako standard przyjęto procedurę wyhodowania kilku próbek różniących się wartością jednego parametru, np. temperaturą podłoża lub wielkością strumienia wybranego pierwiastka. Następnie fragmenty próbek umieszczano w kriostacie na wspólnym uchwycie, co umożliwiało wykonanie pomiarów w tych samych warunkach i znacznie ułatwiało porównanie wyników. W pomiarach mikrofotoluminescencji korzystano z kriostatu przepływowego Janis ST-500, chłodzonego stałym strumieniem ciekłego helu. Pozwolił on na obniżenie temperatury do 4,2 K, jednak na potrzeby wstępnych badań charakteryzacyjnych w zupełności wystarczyło 10 K.

Do pobudzania wykorzystano laser o długości fali odpowiadającej energii nie mniejszej niż przerwa energetyczna badanej struktury. W przypadku kropek kwantowych CdTe używano zielonego lasera diodowego o długości fali



Rysunek 3.2: **Mikrofitoluminescencja jako narzędzie wstępnej charakteryzacji.** Schemat układu do pomiarów świecenia nanostruktur. Światło lasera skupiano na próbce, a następnie rejestrowano sygnał odpowiedzi optycznej od badanego obiektu.

532 nm, którego energia 2,33 eV mieściła się pomiędzy przerwą energetyczną CdTe (1,606 eV w 4,2 K [27]) a ZnTe (2,38 eV w 4,2 K [28]). Prowadząc wiązkę lasera w kierunku kriostatu, umieszczono na osi optycznej filtr szary umożliwiający regulowanie mocy światła padającego na próbkę. Następnie skupiono wiązkę lasera na badanej strukturze. W wielu przypadkach wystarczyłoby użyć w tym celu soczewki, jednak na potrzeby kropek kwantowych wykorzystano obiektyw mikroskopowy. Wynikało to z faktu, że rozmiar pobudzanego obszaru na próbce był proporcjonalny do rozmiarów plamki lasera i dopiero zminimalizowanie tej wielkości umożliwiło obserwowanie pojedynczych kropek kwantowych. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy posługiwano się obiektywem Nikon Brightfield With Correction Mechanism CFI L Plan EPI CR ze 100-krotnym powiększeniem i aperturą numeryczną wynoszącą 0,7. Umożliwił on uzyskanie plamki o rozmiarach rzędu mikrometra, które pozwoliły na pobudzenie do świecenia relatywnie niewielkiej liczby, ok. kilkudziesięciu kropek kwantowych. Zróżnicowanie rozmiarów badanych nanostruktur skutkowało ich świeceniem w różnych energiach, co umożliwiało zarówno przyjrzenie się pojedynczym kropkom, jak i całościową ocenę odpowiedzi optycznej próbki.

Sygnał luminescencji pochodzący od badanej struktury był następnie wprowadzany do monochromatora typu Czerny-Turner, w tym przypadku Andor

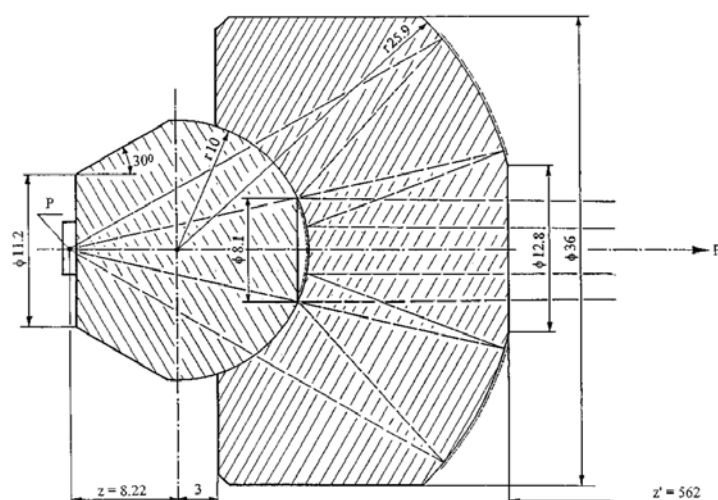
Shamrock SR-500i, gdzie został rozdzielony na poszczególne składowe spektralne za pomocą siatki dyfrakcyjnej o 600, 1200 lub 2400 rysach na milimetr. Końcowym etapem pomiaru było zarejestrowanie widma na kamerze CCD firmy Andor.

3.3 Magnetospektroskopia z rozdzielczością polaryzacyjną

Pomiary magnetospektroskopowe z rozdzielczością polaryzacyjną były kluczowym narzędziem w badaniach nanostruktur wykazujących właściwości magnetyczne. Dzięki tej metodzie możliwe było ostateczne potwierdzenie obecności jonu metalu przejściowego w kropce kwantowej oraz zaobserwowanie wpływu domieszki na widmo.

Badania prowadzono w nadciekłym helu w temperaturach pomiędzy 1,6 K a 1,8 K. Korzystano z kriostatu Oxford Instruments z magnesem nadprzewodzącym umożliwiającym uzyskanie aż 10 T. Jednak odległość od powierzchni próbki do okienka wynosiła 12,5 cm, co było zbyt wysoką wartością, by móc skupić wiązkę lasera na strukturze korzystając z obiektywu mikroskopowego umieszczanego na osi optycznej poza kriostatem. Dlatego wykorzystano imersyjny mikroskop odbiciowy zaprojektowany przez Jana Jasnego oraz Jerzego Sepioła w latach 90. XX wieku, wykonany wówczas na zamówienie w pojedynczych egzemplarzach i do dziś niedostępny komercyjnie. Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 3.3. Kluczowymi elementami konstrukcji zapewniającymi powiększenie były dwa kawałki kwarcu z odpowiednio wypolerowanymi sferycznymi powierzchniami. Próbkę przymocowywano bezpośrednio do obiektywu za pomocą specjalnego uchwytu w taki sposób, że strona epitaksjalna struktury była w stałym kontakcie z kwarcową powierzchnią mikroskopu. Całość montowano na trzcinie i umieszczano wewnątrz kriostatu. Badania prowadzono w konfiguracji Faradaya.

Próbka pobudzana była do świecenia za pomocą niespolaryzowanej wiązki zielonego lasera półprzewodnikowego o długości fali 532 nm. Przed oknem kriostatu umieszczono soczewkę umożliwiającą skupienie światła na badanym obiekcie. Poruszano nią ręcznie w płaszczyźnie próbki za pomocą śrub mikrometrowych przymocowanych do uchwytu. Taki zabieg powodował zmianę miejsca pobudzania i zbierania sygnału optycznego, a zatem umożliwiał zbadanie

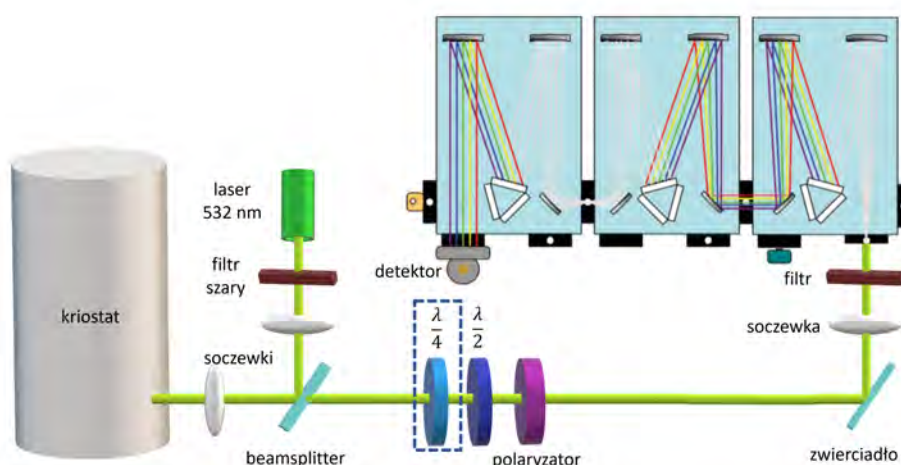


Rysunek 3.3: **Imersyjny mikroskop odbiciowy.** Schemat obiektywu mikroskopowego [29] umożliwiającego skupienie wiązki lasera na pojedynczych kropkach kwantowych.

różnych punktów na próbce. Poszukiwania kropki kwantowej z pojedynczym jonem magnetycznym wymagały zbadania wielu nanostruktur. Dla usystematyzowania pomiarów przyjęto taktykę ręcznego skanowania próbki przy jednoczesnej obserwacji widma mikrofotoluminescencji. W przypadku dostrzeżenia interesującej kropki kwantowej, zatrzymywano się w miejscu i wykonywano dalsze badania.

W pierwszej kolejności był to pomiar anizotropii. Schemat układu eksperymentalnego został przedstawiony na rys. 3.4. Sygnał optyczny pochodzący od próbki padał na płytkę półfalową, która obracała się w sposób zautomatyzowany, sterowany za pomocą komputera. Następnie światło przechodziło przez polaryzator i było kierowane do monochromatora. Rejestrowano widmo dla szeregu różnych kątów obrotu półfalówki, co pozwalało uzyskać mapę świecenia w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Na tej podstawie uzyskiwano informację na temat anizotropii kropki kwantowej a także decydowano, czy kwalifikuje się ona do pomiaru magnetospektroskopowego.

Badania mikrofotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego były czasochłonne i kosztowne, gdyż wymagały zużywania dużej ilości ciekłego helu, rzędu 10 l na dzień. Mimo, że większość zużytego helu udawało się ponownie skroplić, koszt każdego dnia pomiarowego nadal pozostawał istotny. Z tego powodu pomiar magnetoptyczny przeprowadzano tylko dla starannie wyselekcjonowanych nanostruktur, w przypadku których spodziewano się zaobser-



Rysunek 3.4: **Badania magnetospektroskopowe.** Schemat układu do pomiarów mikrofotoluminescencji z rozdzielczością polaryzacyjną. Płytką ćwierćfalowa, zaznaczona ramką z przerywanej linii, umieszczana była na potrzeby badań w funkcji pola magnetycznego z detekcją w polaryzacjach kołowych. W czasie poszukiwań interesującej kropki kwantowej oraz pomiarów anizotropii element ten pozostawał poza osią optyczną.

wować interakcję ekscytonów z jonem magnetycznym. Detekcja sygnału odbywała się oddzielnie dla dwóch polaryzacji kołowych, co zrealizowano poprzez umieszczenie płytki ćwierćfalowej pomiędzy kriostatem a półfalówką, jak to zostało przedstawione na rys. 3.4. Dla każdej wartości pola magnetycznego rejestrowano widmo dla dwóch położeń półfalówki, tj. 0° i 45° , co odpowiadało polaryzacjom kołowym σ^+ oraz σ^- . Takie badanie pozwalało zobrazować właściwości magnetoptyczne kropki kwantowej oraz umożliwiało ostateczne potwierdzenie jej interakcji z jonem magnetycznym.

Rozdział 4

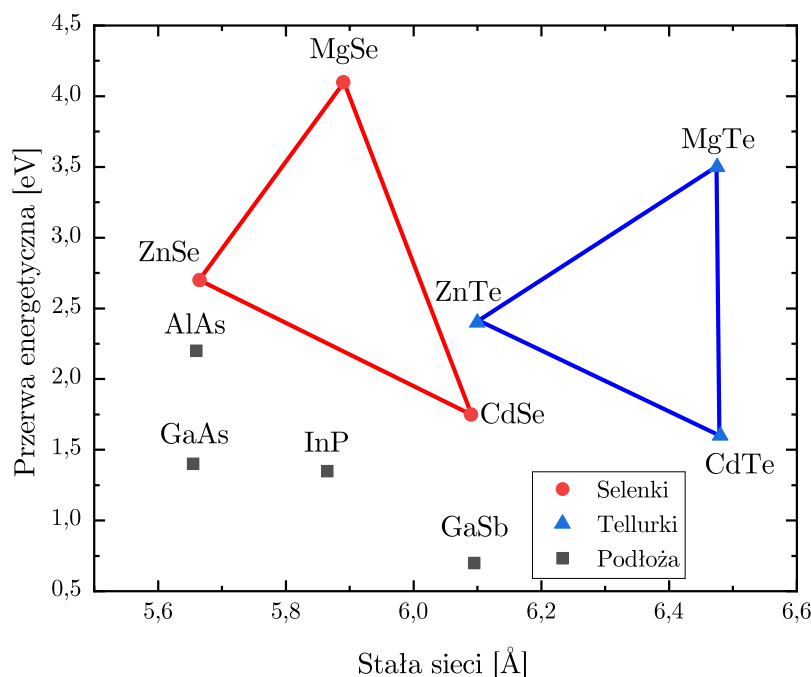
Wytwarzanie kropek kwantowych CdTe

4.1 Wybór materiałów

Pierwszy krok na drodze do otrzymania dobrej próbki to poprawne zaprojektowanie jej struktury. Bardzo użytecznym narzędziem wspomagającym ten proces był diagram, na którym na osi rzędnych przedstawiono wartości przerwy energetycznej, natomiast na osi odciętych odłożono stałe sieci krystalicznej wybranych materiałów. Na rysunku 4.1 zaznaczono dostępne materiały selenkowe (kolor czerwony) oraz tellurkowe (kolor niebieski), będące najpopularniejszymi materiałami epitaksjalnymi wytwarzanymi z półprzewodników z II i VI grupy układu okresowego (według nowej notacji grupy XII i XVI). Dodatkowo kolorem czarnym oznaczono wybrane podłoża krystaliczne, które mogłyby posłużyć jako baza do wytworzenia próbek.

Projektując strukturę dwuwymiarową, najważniejszym aspektem, który brano pod uwagę, była stała sieci wykorzystywanych materiałów. Im lepsze dopasowanie sieciowe, tym mniejsze naprężenie w próbce i w efekcie lepszej jakości warstwa epitaksjalna. Dodatkowo można zaprojektować i wytworzyć materiał o niemal dowolnej przerwie energetycznej i stałej sieci z przedziału ograniczonego trójkątem czerwonym dla selenków lub niebieskim dla tellurków na rys. 4.1. Taki efekt osiągnano wykonując kryształ mieszany, na przykład $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ o stałej sieci odpowiadającej MgSe , jednak o znacznie niższej przerwie energetycznej. Jednak diagramy z odcinkami prostymi łączącymi materiały dwuskładnikowe wykorzystywano głównie do celów poglądowych.

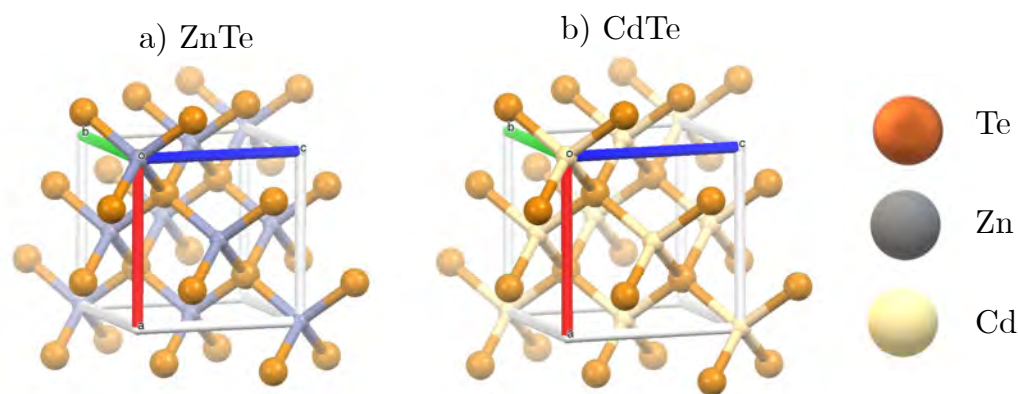
W rzeczywistości trzeba niejednokrotnie wziąć poprawkę na zjawisko tzw. bowingu, czyli nieliniową zmianę przerwy energetycznej od stałej sieci kryształu mieszanego w zależności od jego dokładnego składu.



Rysunek 4.1: Diagram przedstawiający wartość przerwy energetycznej oraz stałą sieci dla wybranych materiałów [30].

Istniały jednak struktury, dla których dobre dopasowanie sieciowe wykorzystywanych materiałów było wręcz niewskazane. Należały do nich kropki kwantowe, które formowały się wykorzystując naprężenie powstałe na skutek hodowania niewielkiej ilości kryształu o znacznie innej stałej sieci niż warstwa poniżej. Proces wzrostu ułatwiał wybór związków chemicznych posiadających wspólny anion. Dodatkowym atutem był wybór materiałów krystalizujących w sieciach o takiej samej symetrii krystalograficznej. Wszystkie te wymagania spełniały tellurek cynku oraz tellurek kadmu, krystalizujące w strukturze blendy cynkowej oraz wykazujące niedopasowanie sieciowe na poziomie 6,2%. Schematy struktur krystalograficznych, wygenerowane za pomocą programu Mercury 3.8 na podstawie informacji zaczerpniętych z krystalograficznej bazy danych, zostały przedstawione na rysunku 4.2.

Pewna komplikacja miała miejsce w przypadku selenkowych kropek kwan-

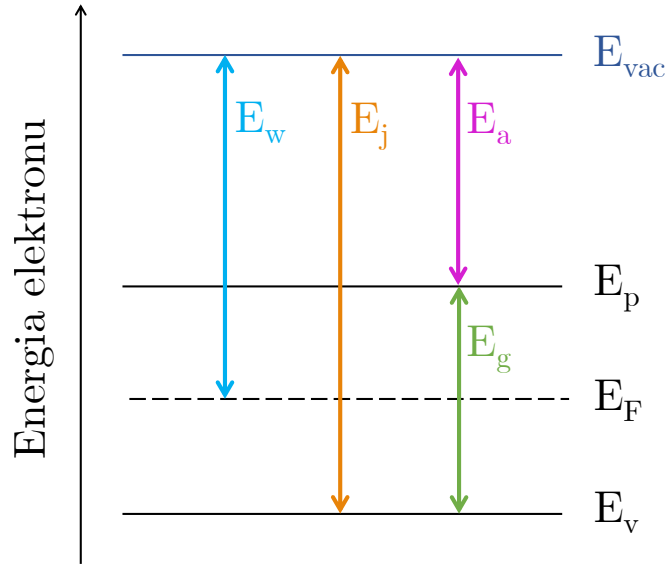


Rysunek 4.2: **Struktura blendy cynkowej.** Schematy sieci krystalograficznych a) tellurku cynku [31] oraz b) tellurku kadmu [32]. Wspólny anion i symetria kryształu ułatwiały wzrost heterostruktur półprzewodnikowych z tych materiałów.

towych. Najkorzystniejszą energetycznie formą CdSe była bowiem struktura wurcytu, jednak możliwe było wymuszenie i stabilizowanie symetrii blendy cynkowej poprzez hodowanie tego materiału pomiędzy warstwami ZnSe, naturalnie krystalizującym w tej właśnie postaci.

Wymagania technologiczne dotyczące symetrii i stałych sieci nie były jedynymi, które należało brać pod uwagę w trakcie projektowania heterostruktur półprzewodnikowych. Niezwykle istotnym aspektem była przerwa energetyczna wykorzystywanych materiałów oraz to, w jaki sposób pasma energetyczne kolejnych warstw ułożyłyby się względem siebie. Tego rodzaju informacje uzyskano na podstawie danych literaturowych. Szczególnie przydatna była wartość powinowactwa elektronowego (E_a), które mówiła o tym, jaka energia oddzielała dno pasma przewodnictwa (E_p) od poziomu energetycznego próżni (E_{vac}). Dodając do tej energii wartość przerwy energetycznej (E_g) uzyskano się energię jonizacji (E_j) i tym sposobem możliwe było naszkicowanie położenie wierzchołka pasma walencyjnego (E_v). W literaturze można było znaleźć także wartości pracy wyjścia (E_w), czyli odległość energetyczną pomiędzy poziomem Fermiego (E_F), a poziomem próżni. Schemat ilustrujący powyższe definicje został przedstawiony na rysunku 4.3.

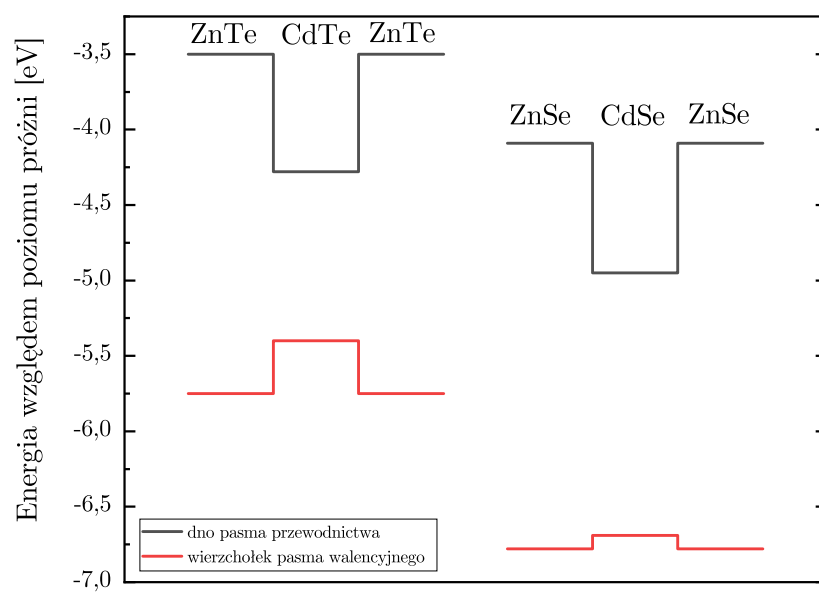
Wykorzystując dane literaturowe na temat przerw energetycznych [34] oraz powinowactwa elektronowego [35] wybranych materiałów, a także przyjmując poziom energetyczny próżni jako punkt odniesienia, naszkicowano schema-



Rysunek 4.3: **Relacje wybranych energii w ciele stałym.** Schemat struktury pasmowej wraz z zaznaczonymi wielkościami, które odpowiadają różnicy odpowiednich poziomów energetycznych[33]. Użyte oznaczenia: E_v - wierzchołek pasma walencyjnego, E_F - poziom Fermiego, E_p - dno pasma przewodnictwa, E_{vac} - poziom próżni, E_g - przerwa energetyczna, E_a - powinowactwo elektronowe, E_j - energia jonizacji, E_w - praca wyjścia.

tyczny układ pasm w heterostrukturach, jak to przedstawiono na rysunku 4.4. Zarówno para materiałów ZnTe z CdTe jak i ZnSe z CdSe tworzyły strukturę typu I.

Projektując struktury epitaksjalne, można modyfikować zarówno stałe sieci, jak i wysokość przerwy energetycznej materiału poprzez jego skład chemiczny. Na przykład dodatek magnezu powodował wzrost E_g zarówno w rozważanych materiałach selenkowych, jak i tellurkowych, co przedstawiono na rys. 4.1. Możliwe zatem było wytworzenie heterostruktur z kryształów o wspólnym nie tylko kationie, ale i części anionów, np. kropki kwantowe z CdTe w barierze (Cd,Mg)Te lub kropki ZnTe w barierze (Zn,Mg)Te [37]. Sygnał optyczny pochodzący od takich nanostruktur charakteryzował się poszerzonymi liniami i przeciętną intensywnością. Prawdopodobnie wiązało się to z wytworzeniem się struktur typu II. Na potrzeby badań pojedynczych domieszek konieczna jest jak największa intensywność i jak najmniejsza szerokość połówkowa linii spektralnych. Z tego względu na materiał kropki kwantowej ostatecznie wybrano tellurek kadmu i tellurek cynku jako warstwy pełniące rolę bariery.



Rysunek 4.4: **Heterostruktury typu I.** Schematyczne przedstawienie układu pasm w materiałach tellurkowych ZnTe/CdTe oraz selenkowych ZnSe/CdSe [34] [35] [36].

4.2 Wzrost buforów CdTe i ZnTe

Podłożem używanym do wytwarzania próbek był arsenek galu domieszkowany krzemem na typ n. Został wybrany z powodów ekonomicznych i ze względu na wysoką jakość komercyjnie dostępnych kryształów. Dodatkową korzyścią była możliwość termicznego pozbycia się tlenków oraz potwierdzona wcześniej wysoka jakość struktur na GaAs. Nie bez znaczenia było również przewodnictwo. Według karty charakterystyki zapewnionej przez producenta, koncentracja domieszek mieściła się w przedziale od $1,09 \times 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ do maksymalnie $3,77 \times 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Wafer miał średnicę 3 cali (tj. $76,2 \pm 0,4$ mm) i grubość pomiędzy 0,60 mm a 0,65 mm. Kryształ był zorientowany w kierunku (100) z 2° odchyleniem w kierunku (110). Podłoże było zapakowane przez producenta w pudełko z tworzywa sztucznego oraz dwie warstwy opakowań hermetycznych, które zabezpieczały przed procesem utleniania oraz uszkodzeniami mechanicznymi. Jednak wystarczyła krótka ekspozycja na warunki atmosferyczne podczas umieszczania wafera w komorze załadowczej MBE, by na jego powierzchni powstała cienka warstwa tlenków. Można było się ich pozbyć podgrzewając podłoże w komorze wzrostu do temperatury ok. 600°C , w której tlenki sublimowały z powierzchni. Proces ten obserwowano na ekranie RHEED, by zakończyć podwyższanie temperatury w odpowiednim momencie i uniknąć degradacji samego GaAs. W wyższych temperaturach następowało przegrzanie podłoża, powodujące nieodwracalne zmiany w jego strukturze, które bezpośrednio rzutowały na jakość hodowanej próbki. Aby skrócić czas trzymania podłoża w wysokich temperaturach, proces ten wykonywano bardzo dynamicznie, przez co wskazania temperatury odczytane z termopary nie były wiarygodne, stąd potrzeba ręcznego wyłączenia grzania w odpowiednim momencie wynikającym z obserwacji podłoża przy pomocy RHEED.

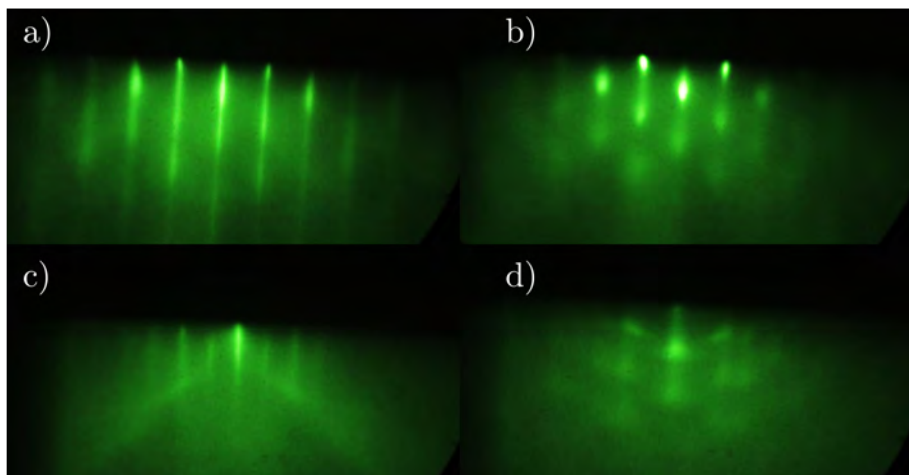
Na rysunku 4.5a przedstawiono obraz RHEED podłoża GaAs bezpośrednio po odgrzaniu tlenków z jego powierzchni. Widać na nim intensywne, pionowe linie charakterystyczne dla płaskiej powierzchni, idealnie nadającej się do rozpoczęcia procesu wzrostu epitaksjalnego. Można było zatem przystąpić do wzrostu bufora CdTe, na którym następnie powstały kropki kwantowe z tego właśnie materiału, umieszczone w barierze ZnTe. Jednak stałe sieci GaAs ($5,653 \text{ \AA}$) oraz CdTe ($6,482 \text{ \AA}$) znacznie się od siebie różniły, co ilustrował także wykres 4.1. Niedopasowanie sieciowe dla tych materiałów wynosiło aż 14,7%, co bardzo utrudniało epitaksjalny, dwuwymiarowy wzrost tellurku

kadmu bezpośrednio na arsenku galu.

Dodatkowym krokiem, który zastosowano w tym przypadku, było wyhodowanie cienkiej warstwy ZnTe, którego stała sieci miała pośrednią wartość (6,101 Å) i jednocześnie wspólny anion z warstwą kolejną. Taki zabieg zdecydowanie ułatwił wytworzenie dobrego jakościowo bufora tellurkowego. Część próbek (UW1826 - UW1829, patrz: tabela 9.1) została eksperymentalnie wyhodowana na 2,73 μm buforze wykonanym wyłącznie z ZnTe. Zabieg ten się powiodł, proces wzrostu przebiegał prawidłowo, a próbki charakteryzowały się dobrą fotoluminescencją. Mimo to nie przyjęto wytwarzania grubej warstwy tellurku cynku jako standardowej procedury. Powodem tej decyzji było zbyt duże ryzyko wygenerowania interferencji w sygnale optycznym, a także potencjalne świecenie bufora w obszarze fotoluminescencji kropek kwantowych. Ze względu na większą liczbę kroków i warstw, w dalszym ciągu zostanie szczegółowo przedstawiony proces powstawania bufora CdTe.

Na rysunku 4.5b pokazano obraz RHEED zarejestrowany w początkowym etapie wzrostu warstwy ZnTe. Widać na nim plamki, które świadczyły o wzroście trójwymiarowym. Miał on miejsce ze względu na niedopasowanie sieciowe względem GaAs, które wynosiło 7 – 9%, jednak dość szybko nastąpiła relaksacja i już po kilkunastu monowarstwach można było zaobserwować wygładzenie powierzchni i dwuwymiarowy wzrost kryształu. Kolejnym krokiem był wzrost właściwego bufora CdTe. Obraz RHEED zarejestrowany pod koniec tego procesu został pokazany na rysunku 4.5c, gdzie można zaobserwować charakterystyczne pionowe linie pochodzące od płaskiej warstwy krystalicznej. Warto zwrócić uwagę, że odległość pomiędzy liniami zarejestrowanymi na rys. 4.5a oraz 4.5c znacznie różnią się od siebie. Wynikało to z różnicy w stałych sieci GaAs i CdTe, które można było wyznaczyć na podstawie uzyskanych w ten sposób obrazów RHEED.

Po uzyskaniu zakładanej grubości bufora, rzędu 2-3 μm , proces wzrostu został zatrzymany przez zamknięcie strumienia kadmu i stopniowe chłodzenie podłoża w strumieniu telluru. Istniała temperatura, w której na powierzchni próbki odkładał się Te w postaci amorficznej. Takiej warstwy telluru można było się łatwo pozbyć podgrzewając podłoże do temperatury, w której materiał sublimował, odsłaniając epitaksjalną warstwę pod spodem. Taka technika stosowana była w celu zabezpieczenia powierzchni przed warunkami atmosferycznymi w przypadku, gdy konieczne było wyjęcie próbki z maszyny MBE przed kontynuowaniem dalszego wzrostu na tym samym kryształ. W momen-



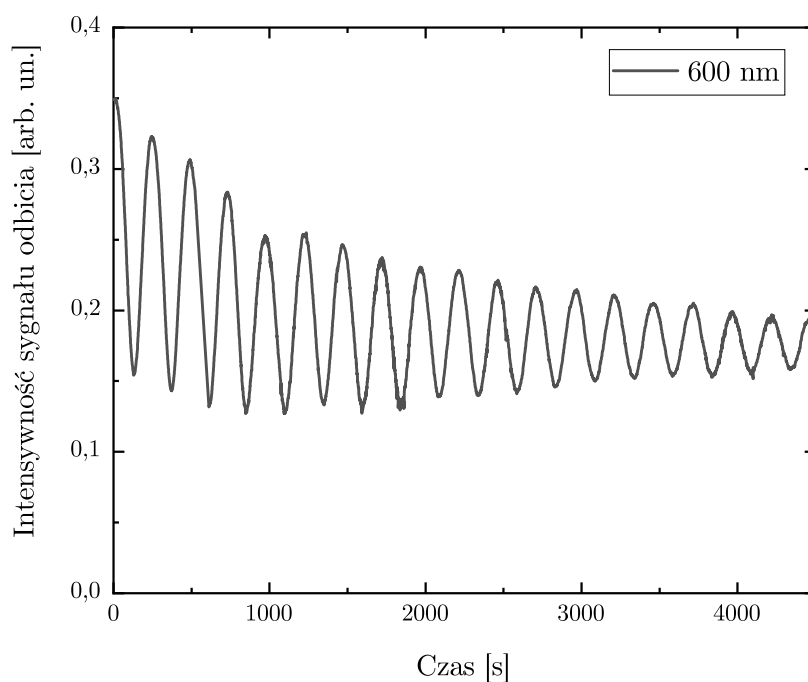
Rysunek 4.5: Obrazy RHEED zarejestrowane na różnych etapach wzrostu bufora CdTe. a) Podłoże GaAs bezpośrednio po odgrzaniu tlenków. Widać intensywne linie pionowe świadczące o gładkiej powierzchni kryształu. b) Początek wzrostu 100 nm warstwy ZnTe, można zauważyć kropki oddalone od siebie w regularnych odstępach, co świadczy o wzroście początkowo trójwymiarowym, które powoli zmieniają się w linie pionowe, a wzrost po chwili przebiega dwuwymiarowo. c) Koniec wzrostu 3 μm bufora CdTe, widać pionowe linie świadczące o otrzymaniu warstwy dobrej jakości, o gładkiej powierzchni. d) Powierzchnia próbki przykryta amorficznym tellurem zabezpieczającym przed utlenieniem podczas wyjmowania z komory wzrostu i łamania na części przed dalszym wzrostem próbek. Powyższy bufor posłużył do wykonania próbek numer UW1000, UW1001, UW1002 oraz UW1003 (patrz: tabela 9.1). Poszczególne ujęcia nie pochodzą z tych samych kierunków kryształicznych.

cie, gdy podłoże osiągało wymaganą temperaturę i zaczynał się na nim osadzać amorficzny Te, następowała szybka zmiana w obrazie RHEED zilustrowana na rys. 4.5d. W takiej sytuacji powierzchnia była zabezpieczona, zamykano strumień telluru, chłodzono podłoże do temperatury bliskiej pokojowej i wyjmowano z maszyny MBE. Kolejnym krokiem było połamanie okrągłego wafera z właśnie wyprodukowanym buforem na ćwiartki, na których następnie została wyhodowana seria próbek zawierających kropki kwantowe różniące się jednym wybranym parametrem, np. koncentracją domieszki magnetycznej. Takie postępowanie zapewniało wszystkim próbkom z serii jednakowy początkowy etap wzrostu i ułatwiało ich porównanie w trakcie dalszych badań.

4.3 Wyznaczanie prędkości wzrostu

Jedną z metod wyznaczania prędkości wzrostu warstwy epitaksjalnej był pomiar odbicia *in situ*, który wstępnie opisano w rozdziale 3. Powierzchnię próbki oświetlano światłem białym, które odbijając się trafiało do światłowodu prowadzącego wprost do spektrometru z nieruchomą siatką dyfrakcyjną, ustawionego na zakres 380-1050 nm i detektora. Zarejestrowany w ten sposób sygnał obserwowano w czasie rzeczywistym na ekranie komputera. W szczególności możliwe było rejestrowanie zmiany intensywności odbicia w funkcji czasu dla wybranych długości fali, co pokazano na rysunku 4.6. Podczas takiego pomiaru podłoże musiało pozostać nieruchome, lub ewentualnie sygnał optyczny mógłby być próbkowany z częstotliwością obrotu próbki wokół własnej osi. Ważne jednak, by zawsze rejestrować odbicie od tego samego miejsca na powierzchni.

Pomiar odbicia przedstawiony na rys. 4.6 wykonywany odpowiednio długo, np. podczas hodowania grubej warstwy bufora, pozwolił precyzyjnie wyznaczyć prędkość wzrostu materiału w danych warunkach wzrostu, czyli przy wybranych temperaturach komórek elementarnych oraz podłoża. Jak można zauważyć, intensywność sygnału zmieniała się sinusoidalnie, z powolnym zanikiem wynikającym z absorpcji. Odczytując, ile sekund minęło pomiędzy dwoma najbliższymi lokalnymi maksimami (Δt [s]) oraz znając współczynnik załamania światła (n_0) hodowanego materiału dla wybranej fali (λ_0 [nm]), prędkość wzrostu ($v[\frac{\text{nm}}{\text{s}}]$) obliczano korzystając ze wzoru:



Rysunek 4.6: **Pomiar odbicia in situ.** Wykres intensywności sygnału odbicia światła o długości fali 600 nm od powierzchni próbki w funkcji czasu. Pomiar przeprowadzono w czasie procesu wzrostu bufora ZnTe, który posłużył do wykonania próbek numer UW1826, UW1827, UW1828 oraz UW1829 (patrz: tabela 9.1). Oscylacje powoli zanikają w czasie ze względu na jedynie częściową przezroczystość ZnTe w tym zakresie i w temperaturze 350°C.

$$v = \frac{\lambda_0}{2n_0\Delta t} \quad (4.1)$$

Na przykład z rys. 4.6 odczytano $\Delta t = 254$ s dla długości fali $\lambda_0 = 600$ nm. Dodatkowo wiadomo, że ZnTe w tym zakresie spektralnym charakteryzowało się współczynnikiem załamania ok. 3 [38]. Podstawiając otrzymano:

$$v = \frac{600 \text{ nm}}{2 \times 3 \times 254 \text{ s}} \approx 0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}} = 1,44 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}} \quad (4.2)$$

Wynik ten mieści się w zakresie wartości typowych dla techniki MBE [7]. Znajomość prędkości wzrostu oraz wartości grubości warstw, umożliwiły oszacowanie czasu potrzebnego do wyhodowania każdej z nich. Kolejnym krokiem było zaprogramowanie kolejności i obliczonego czasu otwarcia poszczególnych komórek efuzyjnych, by cały proces był sterowany automatycznie za pomocą komputera laboratoryjnego.

4.4 Wzrost kropek kwantowych CdTe

Wszystkie próbki z kropkami kwantowymi CdTe wykonywano według schematu opisanego w niniejszym podrozdziale. Szczegóły dotyczące temperatur, strumieni pierwiastków, prędkości wzrostu oraz obrazy RHEED serii próbek dla poszczególnych jonów magnetycznych zostaną przedstawione w rozdziale traktującym o konkretnej domieszce. Ogólny przepis pozostawał jednak bez zmian.

Podłoże arsenku galu wraz z wyhodowanym buforem i zabezpieczającą warstwą amorficznego telluru wyjmowano z komory wzrostu w celu przełamania próbki na ćwierć. Następnie wszystkie cztery kawałki wprowadzono do komory załadowczej, by w kolejnym kroku przystąpić do wytwarzania próbek zawierających kropki kwantowe CdTe domieszkowane jonami magnetycznym. Jedynym parametrem różnicującym próbki była koncentracja domieszek, którą sterowano za pomocą zmiany temperatury komórki efuzyjnej z metalem przejściowym.

Po umieszczeniu próbki w komorze wzrostu, rozgrzewano ją w celu pozbycia się z jej powierzchni amorficznego telluru. Po osiągnięciu 280°C kontynuowano wygrzewanie w strumieniu Te aż do osiągnięcia 370°C . Wtedy dodawano także strumień cynku i hodowano dolną barierę ZnTe. Następnie obniżano temperaturę podłoża do 350°C , nie przerywając wzrostu warstwy ZnTe. Po

uzyskaniu pożądaney grubości bariery wyłączano strumień Zn, pozostawiając próbkę w strumieniu Te przez 5 sekund. Po tym czasie otwierano dodatkowo komórki efuzyjne z kadmem oraz z metalem przejściowym i wytwarzano kropki kwantowe. Po zakończeniu wzrostu nanostruktur przez 5 sekund pozostawiano próbkę w strumieniu wyłącznie Te, a następnie przystępowano do wytwarzania 100 nm górnej bariery ZnTe, tzw. *cap layer*. Po zakończeniu procesu chłodzono próbkę do temperatury zbliżonej do pokojowej i przenoszono do komory załadowczej, skąd zabierano nowy fragment podłoża z buforem, by ponowić na nim powyższe kroki. Tym razem używano jednak innego strumienia domieszki magnetycznej.

Najpopularniejszy mechanizm wzrostu zerowymiarowych nanostruktur półprzewodnikowych bazuje na niedopasowaniu sieciowym na poziomie kilku procent pomiędzy materiałem kropki kwantowej i bariery. Po utworzeniu cienkiej i naprężonej warstwy tzw. zwilżającej, następuje formowanie się wysp. Jest to mechanizm wzrostu Stranski-Krastanov. Istnieje jednak proces konkurencyjny, który polega na relaksacji naprężenia warstwy poprzez generację dyslokacji. W przypadku materiałów II-VI energia utworzenia tego rodzaju defektów jest znacznie niższa, niż w przypadku związków z grupy III i V [39], dla których samo niedopasowanie sieciowe jest wystarczające do uformowania się kropek kwantowych. Z kolei w takich materiałach jak tellurki czy selenki, konieczne jest podjęcie dodatkowych kroków, które sprawiają, że mechanizm wzrostu typu Stranski-Krastanov staje się bardziej preferowany niż generacja dyslokacji. W pracy [39] opisano trzy możliwości prowadzące do takiego właśnie efektu.

Pierwszą i najczęściej wykorzystywaną metodą było nałożenie na cienką warstwę CdTe amorficznego telluru. Związek ten po desorpcji termicznej z podłoża pozostawiał uformowane kropki kwantowe, co można było zaobserwować na obrazie RHEED. Druga metoda polegała na wytwarzaniu kropek, np. CdTe, warstwa po warstwie, włączając na zmianę strumień Cd albo Te (z ang. Atomic Layer Epitaxy, ALE). Trzecia metoda polegała na wygrzewaniu przez dłuższy czas warstwy mającej formować kropki kwantowe w strumieniu jednego z tworzących ją pierwiastków.

Jak można zauważyć, metoda wytwarzania kropek kwantowych wykorzystywana w niniejszej pracy odbiegała od typowego procesu wzrostu epitaksjalnych kropek kwantowych. Nie nakładano na warstwę CdTe amorficznego telluru, nie stosowano metody ALE ani nie wygrzewano próbki. Zamiast tego

obniżono temperaturę wzrostu na czas powstawania warstwy kropek kwantowych, co także zaowocowało efektywnym uformowaniem się nanostruktur.

Rozdział 5

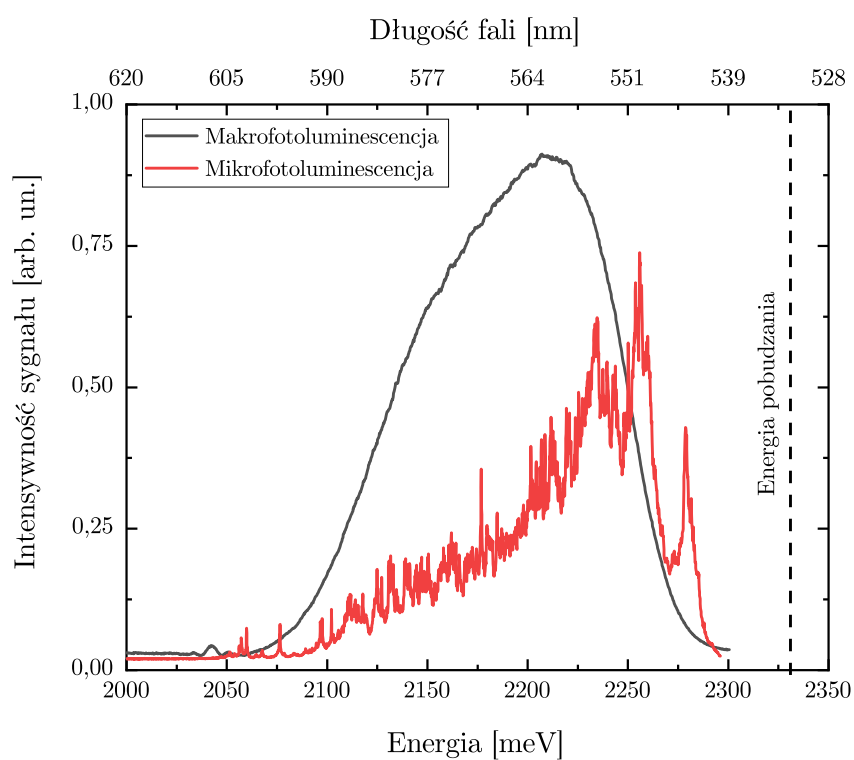
Pomiary optyczne kropek kwantowych

5.1 Fotoluminescencja kropek kwantowych, kompleksy ekscytonowe, anizotropia

Pomiar fotoluminescencji wykonywany za pomocą układu przedstawionego schematycznie na rys. 3.2 był podstawowym badaniem umożliwiającym wstępną charakteryzację kropek kwantowych. Do pobudzania wykorzystano laser diodowy o długości fali 532 nm, a próbkę schłodzono do 10 K. Obserwowane widmo różniło się w zależności od rozmiaru plamki lasera na próbce. Przykładowe wyniki takiego pomiaru zostały przedstawione na rys. 5.1.

W przypadku, gdy do skupienia wiązki lasera na próbce wykorzystywano soczewkę, pomiar określano mianem makrofotoluminescencji. Rozdzielczość spektralna pozwalała na zaobserwowanie sygnału pochodzącego od bardzo wielu kropek kwantowych i ocenienie intensywności uśrednionego świecenia próbki.

Jeśli natomiast używano obiektywu mikroskopowego, ujawniała się dyskretna struktura widma, na które składają się wąskie linie pochodzące od poszczególnych kropek kwantowych. Eksperyment określano wówczas mikrofotoluminescencją. Badania pojedynczych nanostruktur były prowadzone w skrajnie niskoenergetycznym zakresie widmowym świecenia próbki, gdzie liczba linii była ograniczona. Każda kropka kwantowa posiadała charakterystyczny zestaw linii umożliwiający jej identyfikację oraz wyznaczenie indywidualnych parametrów.



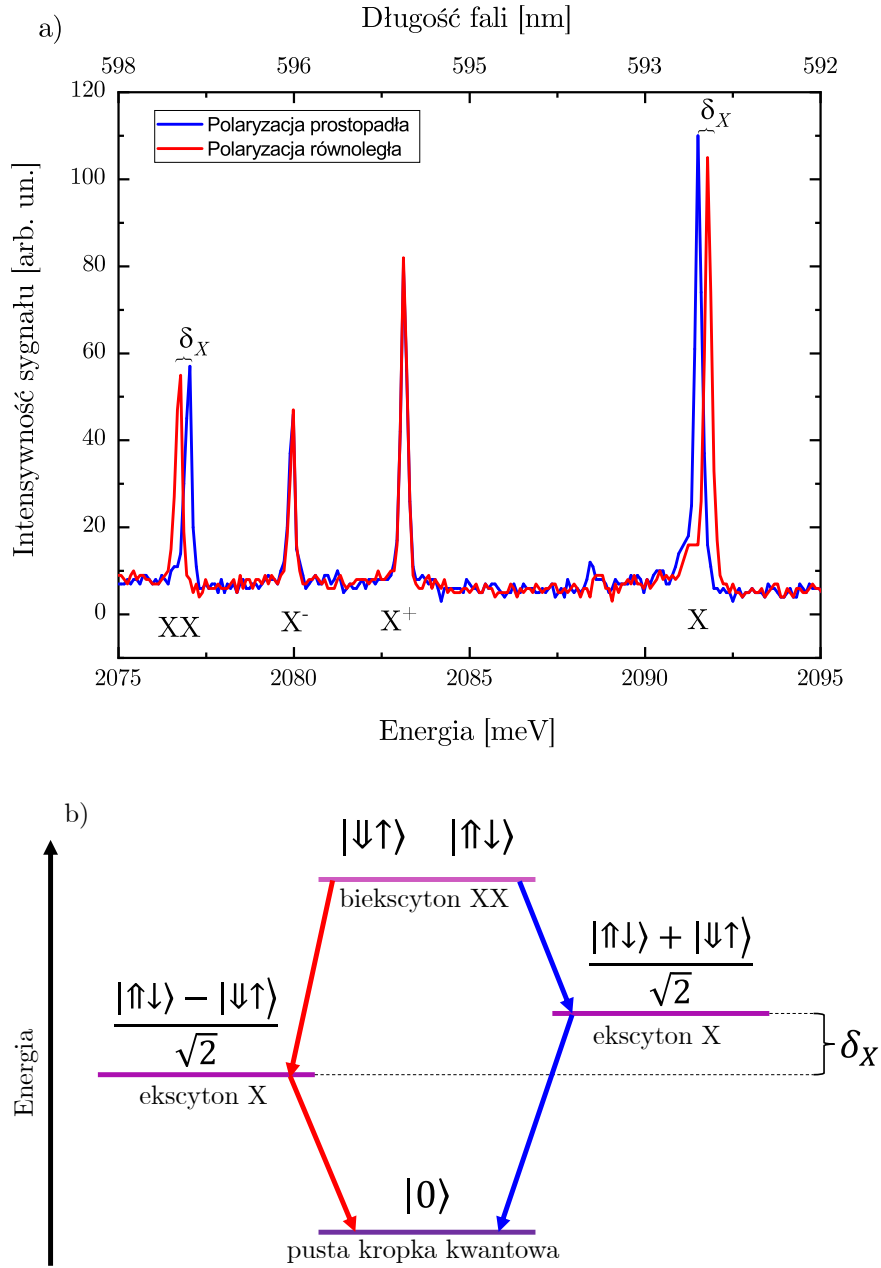
Rysunek 5.1: **Makro- i mikrofotoluminescencja.** Rozmiar plamki lasera na próbce miał istotny wpływ na szczegółowość rejestrowanego widma. Dane zebrane na próbce UW1000 (patrz: tabela 9.1).

W trakcie pomiaru fotoluminescencji dochodziło do kreacji nośników w stanach wzbudzonych, które ulegały szybkiej relaksacji energetycznej do najniższych energetycznych stanów kropki kwantowej, a następnie podczas rekombinacji emitowały fotony o energiach odpowiadającym konkretnym liczbom i konfiguracjom nośników w kropce kwantowej. Ujemnie naładowany elektron z pasma walencyjnego za pomocą lasera zostawał wzbudzony na tyle, by pokonać przerwę energetyczną i przenieść się do pasma przewodnictwa. Pozostawione po nim puste miejsce w paśmie walencyjnym określano dodatnio naładowaną dziurą, a obie cząstki pozostawały związane ze sobą oddziaływaniem kulombowskim. Powstały obiekt nosił nazwę ekscytonu neutralnego X i składał się z dwóch fermionów, co czyniło go bozonem.

Przyjęto symboliczne oznaczenia strzałki podwójnej $\uparrow\downarrow$ dla dziury i pojedynczej $\uparrow$ dla elektronu. Za pomocą tej notacji ekscyton neutralny mógł zostać przedstawiony jako $|\uparrow\downarrow\rangle$ i $|\downarrow\uparrow\rangle$ (tzw. ekscytony jasne, rekombinujące promieniście) lub $|\uparrow\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\downarrow\rangle$ (tzw. ekscytony ciemne, nierekombinujące) w zależności od orientacji spinów nośników. Gdy do kropki kwantowej dostarczano wystarczająco dużo energii, możliwe było wzbudzenie większej liczby nośników [40], co mogło skutkować zaobserwowaniem trionu ujemnego X^- w formie $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ lub $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$ a także trionu dodatniego X^+ w postaci $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ lub $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$. Często obserwowano także biekscyton XX , czyli sytuację, gdy w kropce kwantowej znajdowały się dwie pary elektronów i dziur $|\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\rangle$.

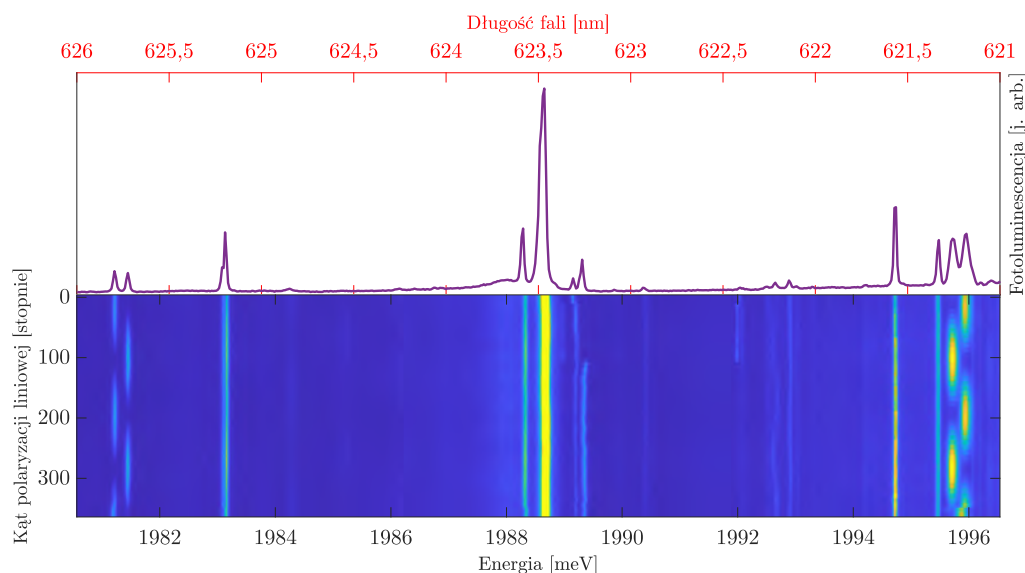
Przykładowe widmo pojedynczej kropki kwantowej zostało przedstawione na rys. 5.2a. Triony w takim przypadku emitowały linie pojedyncze, z kolei w przypadku ekscytonu neutralnego i biekscytonu obserwowano linie podwójne. Rozszczepienie δ_X zaznaczone na rys. 5.2 wynika z asymetrii kropki kwantowej, tzw. anizotropii. Powoduje ona niewielką różnicę pomiędzy poziomami energetycznymi stanów ekscytonowych o różnych zwrotach, jak to symbolicznie przedstawiono na schemacie 5.2b. Para nośników X z XX , która zrekombinuje jako pierwsza, determinuje polaryzację liniową emitowanego światła. Przykładowo wyżej energetyczna z linii emisyjnych XX wykazuje taką samą polaryzację liniową, jak niżej energetyczna linia X .

Taka polaryzacja linii X oraz XX było charakterystyczną cechą widma pojedynczej kropki kwantowej. Dobierając odpowiedni kąt płytki półfalowej, który w układzie pomiarowym definiował kąt polaryzacji liniowej, możliwe było wyizolowanie jednej z dwóch linii ekscytonu neutralnego oraz biekscytonu, które przestawały być widoczne po zmianie kąta polaryzacji o 90° , ustępując miej-



Rysunek 5.2: **Emisja pojedynczej kropki kwantowej. Schemat wyjaśniający podwójne linie ekscytonu neutralnego (X) oraz biekscytonu (XX).** a) Widmo mikrofotoluminescencji pojedynczej kropki kwantowej. b) Schemat kaskady biekscyton-ekscyton [40] wraz z widmami emisyjnymi. Przejścia optyczne odpowiadające liniom spektralnym o tej samej polaryzacji liniowej zostały zaznaczone takimi samymi kolorami.

sca dwóm niewidocznym wcześniej liniom. Jeśli natomiast kąt był zmieniany płynnie, możliwe było zarejestrowanie mapy anizotropii, której przykład został przedstawiony na rys. 5.3. Możliwe było znalezienie takiego kąta detekcji, w którym widoczne były obie linie X oraz XX i wykazywały podobne intensywności.



Rysunek 5.3: **Anizotropia kropki kwantowej.** Mapa widm mikro-fotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Wraz ze zmianą kąta występuje sinusoidalna zmiana intensywności linii X oraz XX, które dodatkowo wykazują przeciwne fazy. Brak różnicy w intensywnościach trionów.

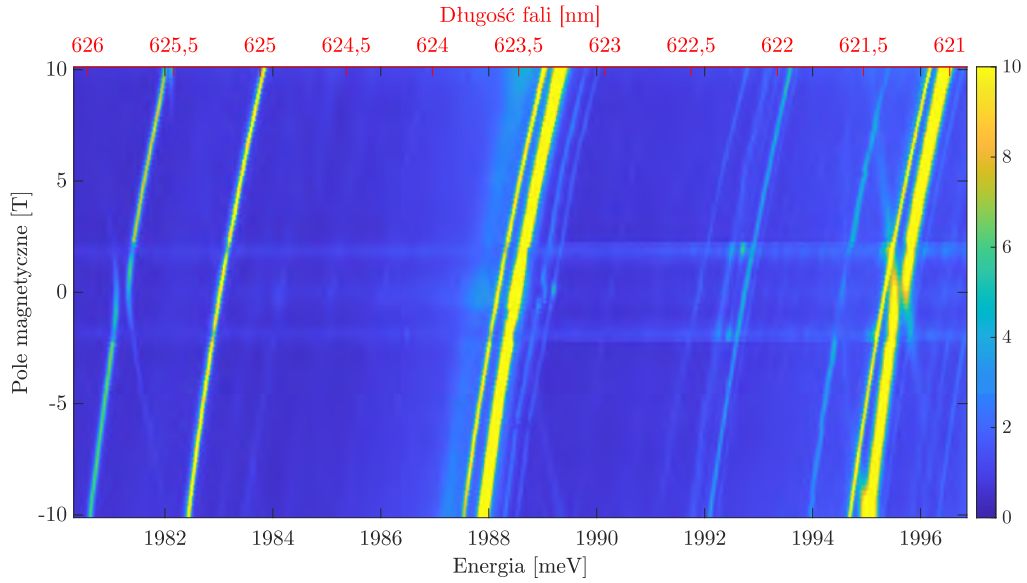
Dodatkową cechą charakterystyczną pojedynczej kropki CdTe było rozmieszczenie linii widmowych na skali energii. Odległość pomiędzy X a XX wynosiła około 15 meV [41]. Linia X^+ zwykle pojawiała się w połowie odległości pomiędzy X a XX, natomiast trion ujemny występował pomiędzy X^+ a XX. Jednak zwykle na widmie widoczne były także linie pochodzące od innych kropek kwantowych. By zrozumieć, które kompleksy ekscytonowe pochodziły od tej samej nanostruktury, bardzo przydatne okazywało się modyfikowanie miejsca pobudzenia. Podczas minimalnej zmiany położenia plamki lasera na próbce, linie pochodzące z tej samej kropki kwantowej jednocześnie zmieniały intensywność w zależności od tego, czy wybrana nanostruktura była w danym momencie bardziej czy mniej pobudzana. Zatem detekcja pojedynczych kropek kwantowych odbywała się za pomocą analizy zmian intensywności sygnału mikro-fotoluminescencji w zależności od dwóch zmiennych: kąta płytki półfalowej

oraz położenia plamki lasera na próbce.

5.2 Kropka kwantowa w polu magnetycznym

Celem badań niniejszej pracy było między innymi odszukanie kropki kwantowej zawierającej pojedynczy jon magnetyczny. Kolejnymi krokami było jej dokładne przebadanie, a następnie zrozumienie nowego systemu solotronicznego poprzez wykonanie odpowiedniej symulacji numerycznej. Jednak wyselekcjonowanie odpowiedniej nanostruktury wśród wielu innych, niezawierających domieszki, okazało się niełatwym zadaniem. Najważniejszym kryterium, na podstawie którego kwalifikowano daną kropkę kwantową do dalszych badań, było nietypowe zachowanie linii spektralnych ewidentnie pochodzących z tej samej nanostruktury. Przykładową nietypową cechą mogło być jedynie częściowe spolaryzowanie linii X i XX oraz występowanie większej niż zwykle liczby linii w kompleksach ekscytonowych. Tego rodzaju efekty widoczne w widmie mogłyby być spowodowane obecnością domieszki magnetycznej wewnątrz kropki kwantowej, ale także niefortunnym ułożeniem linii pochodzących od różnych nanostruktur. Ostateczne rozstrzygnięcie tej kwestii zapewniał pomiar magnetofotoluminescencji, a jego przykładowy wynik został przedstawiony na rys. 5.4. Tego typu pomiar odbywał się w zakresie od 0 T do 10 T rosnąco lub malejąco. Dla każdej wartości pola magnetycznego detekcja odbywała się dla dwóch polaryzacji kołowych σ^+ i σ^- . Tak otrzymany wynik przedstawiano następnie w równoważnej formie wykresu dla jednej z polaryzacji od ujemnych do dodatnich wartości pól magnetycznych, tak jak na rys. 5.4.

Przyłożenie pola magnetycznego do próbki znacznie powiększało ilość informacji dostępnych na temat badanego układu. Najistotniejsze wnioski można było wyciągnąć na podstawie występowania tzw. anticrossingów. Były to zachowania, w których dwie linie spektralne reprezentujące dwa stany kwantowe układu wraz ze wzrostem pola magnetycznego zbliżały się do siebie aż do momentu, gdy odległość między nimi osiągnęła wartość minimalną. Wraz z dalszym wzrostem wartości pola magnetycznego odległość pomiędzy rozważanymi liniami spektralnymi również wzrastała. Najczęściej obserwowanym przykładem tego typu zachowania był anticrossing dla X oraz XX zwykłej kropki kwantowej w zerowym polu magnetycznym, widoczny na rys. 5.4. Dwie linie ekscytonu i bieksytonu znajdowały się w odległości δ_X od siebie wyłącznie w punkcie 0 T, a wraz ze zwiększaniem wartości bezwzględnej pola magnetycz-



Rysunek 5.4: **Kropka kwantowa w polu magnetycznym.** Pomiar mikrofotoluminescencji w funkcji pola magnetycznego. Detekcja polaryzacji kołowej. Badana kropka kwantowa nie zawierała domieszek.

nego wzrastała także odległość pomiędzy nimi. Takie zjawisko występowało dla każdej typowej kropki kwantowej. Jeżeli natomiast badana nanostruktura zawierała domieszkę magnetyczną, struktura widma przedstawiała się znacznie bardziej skomplikowanie.

5.2.1 Opis teoretyczny

Opisując stan kwantowy kropki kwantowej zawierającej nośniki ładunku, należy wziąć pod uwagę szereg występujących między nimi oddziaływań. Dla uproszczenia opisu, w dalszej części rozdziału skupiono się na rozważaniach dla ekscytonu neutralnego.

W ogólności taki układ charakteryzuje się występowaniem oddziaływania wymiennego pomiędzy elektronem a dziurą, które uwzględnia anizotropię kropki kwantowej. Dodatkowo występuje mieszanie stanów i rozszczepienie pochodzące od dziur ciężkich i lekkich. Biorąc pod uwagę zjawiska występujące w polu magnetycznym, istotne okazują się efekt Zeemana, wprowadzający zależność liniową, oraz przesunięcie diamagnetyczne, dodające człon kwadratowy zależności od wartości indukcji magnetycznej.

Wyniki eksperymentalne magnetofotoluminescencji z rys. 5.4 były możliwe do opisanego za pomocą relatywnie prostego opisu teoretycznego. Oddziaływa-

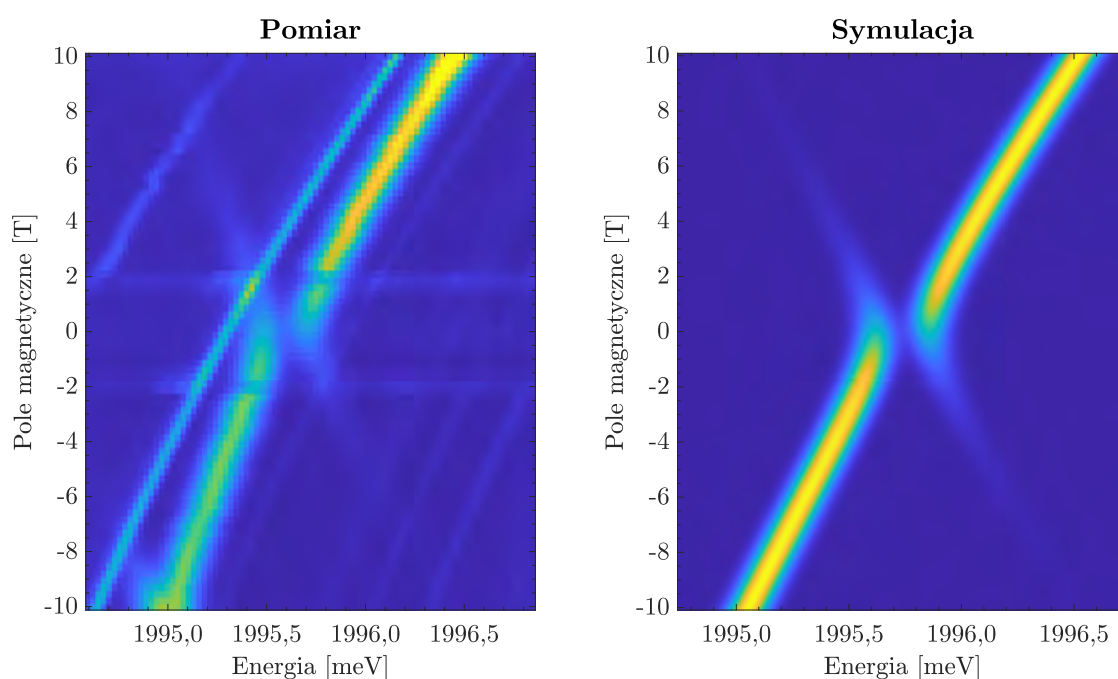
nia dziur ciężkich i lekkich na badany układ były możliwe do zaniedbania, podobnie jak obecność ciemnych ekscytonów związanych ze stanami, w których elektron i dziura ekscytonu mają tę samą orientację spinu. Obserwowano głównie występowanie anizotropii kropki kwantowej oraz zjawiska zachodzące w polu magnetycznym dla ekscytonów jasnych, czyli takich składających się z dziury i elektronu o przeciwnych orientacjach spinu. Po przyjęciu bazy $|\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, gdzie $\uparrow$ reprezentowało dziurę, a $\downarrow$ elektron, możliwe było opisanie stanu układu z rys. 5.4 następującym hamiltonianem:

$$H_X = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\mu_B g_X B & \delta_X \\ \delta_X & \mu_B g_X B \end{bmatrix} + \gamma B^2,$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra, g_X to czynnik Landego ekscytonu, δ_X to współczynnik anizotropii, a B to wartość indukcji magnetycznej. Po wyznaczeniu wartości i wektorów własnych powyższego hamiltonianu oraz po zastosowaniu reguły wyboru, model ten pozwolił na odtworzenie wyników eksperymentalnych, jak to przedstawiono na rys. 5.5. W obliczeniach wykorzystano wartości $g_X = 2,5$, $\delta_X = 0,2409$ meV oraz $\gamma = 0,001$. 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. Aby uzyskać efekt podobny do wyników eksperymentalnych, w obliczeniach korzystano z wartości temperatury 30 K. W trakcie pomiaru odczyt z termopary umieszczonej w kriostacie wynosił 1,7 K.

Energia ekscytonu pochodzącego od kropki kwantowej zawierającej domieszkę magnetyczną, zależy także od oddziaływania jej spinu z pozostałymi nośnikami obecnymi w układzie. Możliwe jest także występowanie anizotropii jonu metalu przejściowego, a w trakcie badań w funkcji pola magnetycznego, na domieszkę działa także efekt Zeemana.

Szczegółowe wzory hamiltonianów wykorzystywanych w obliczeniach numerycznych zostaną przedstawione w rozdziałach poświęconych poszczególnym domieszkom magnetycznym.



Rysunek 5.5: **Ekscyton neutralny kropki kwantowej w polu magnetycznym.** Pomiar mikrofotoluminescencji ekscytonu neutralnego kropki kwantowej niezawierającej domieszek wraz z symulacją obliczoną na podstawie diagonalizacji hamiltonianu z podrozdziału 5.2.1.

Rozdział 6

Pojedyncza domieszka V^{2+} w kropkach kwantowych CdTe

Wanad jest metalem przejściowym o liczbie atomowej 23, mieszczącym się w układzie okresowym w grupie piątej w okresie czwartym. Nazwa łacińska *vanadium* została zaczerpnięta z mitologii skandynawskiej. Pierwiastek został nazwany na cześć boginii płodności Vanadis (Frei) ze względu na mnogość barw, w których występują roztwory związków wanadu [42]. Odkrycie V miało miejsce w 1801 roku w Meksyku przez Andrésa Manuela del Rio, podczas badania skał ołowiowych, nazwanych później wanadynitem. Pierwiastek ten znajdował powszechne zastosowanie w metalurgii od czasów antycznych, będąc kluczowym składnikiem stali damasceńskiej i jest do dziś używany do wzmacniania wyrobów stalowych.

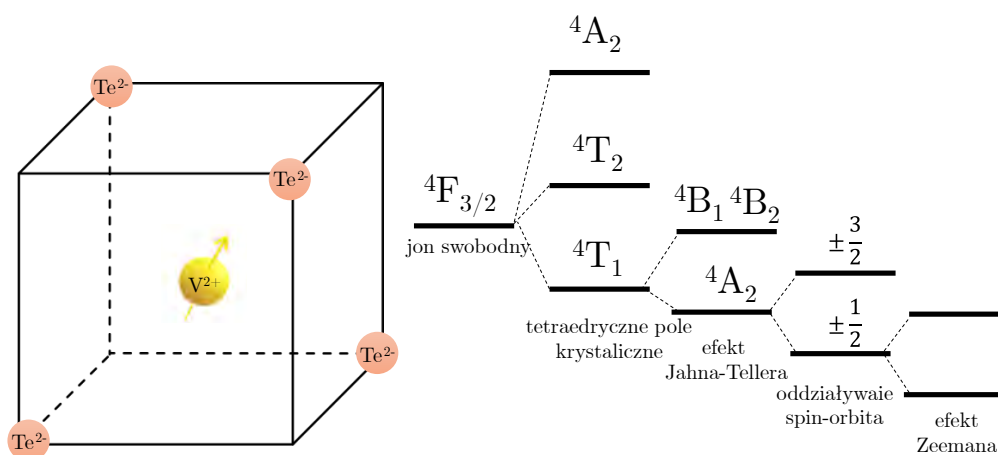
6.1 Wanad jako domieszka magnetyczna, teoria pola ligandów

Teoria pola ligandów [43] jest przybliżeniem stosowanym popularnie w chemii nieorganicznej, pozwalającym na opisanie np. symetrii wiązań w związkach kompleksowych jonów metali przejściowych. Jest również użytecznym narzędziem do opisu wpływu symetrii sieci krystalicznej na rozszczepienie orbitali atomu domieszki magnetycznej.

W związkach II-VI atom wanadu podstawia kation dwuwartościowy, zatem w kryształach CdTe o strukturze blendy cynkowej najczęściej wbudowuje się zastępując część atomów kadmu jako jon V^{2+} . Jak to przedstawiono na

rys. 6.1, najbliższymi sąsiadami atomu domieszki magnetycznej w sieci krystalicznej są wówczas cztery jony Te^{2-} w symetrii tetraedrycznej. Konfiguracja elektronowa jonu V^{2+} przedstawia się następująco: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^3$ lub w skrócie $[\text{Ar}] 3d^3$. Oznacza to, że na powłoce d znajdują 3 elektrony, a jego stan można w skrócie zapisać za pomocą termu atomowego $^4F_{\frac{3}{2}}$ [44].

Po zastosowaniu teorii ligandów [43] do oszacowania rozszczepienia spowodowanego obecnością pola krystalicznego wokół domieszki, okazuje się, że stan podstawowy charakteryzuje się symetrią 4T_1 i podlega rozszczepieniu spowodowanym efektem Jahna-Tellera [45]. W efekcie stan podstawowy wykazuje symetrię 4A_2 i zostaje dodatkowo rozszczepiony przez oddziaływanie spin-orbita oraz efekt Zeemana w polu magnetycznym. Na rys. 6.1 przedstawiono schemat poziomów energetycznych jonu V^{2+} w CdTe po uwzględnieniu powyższych efektów.



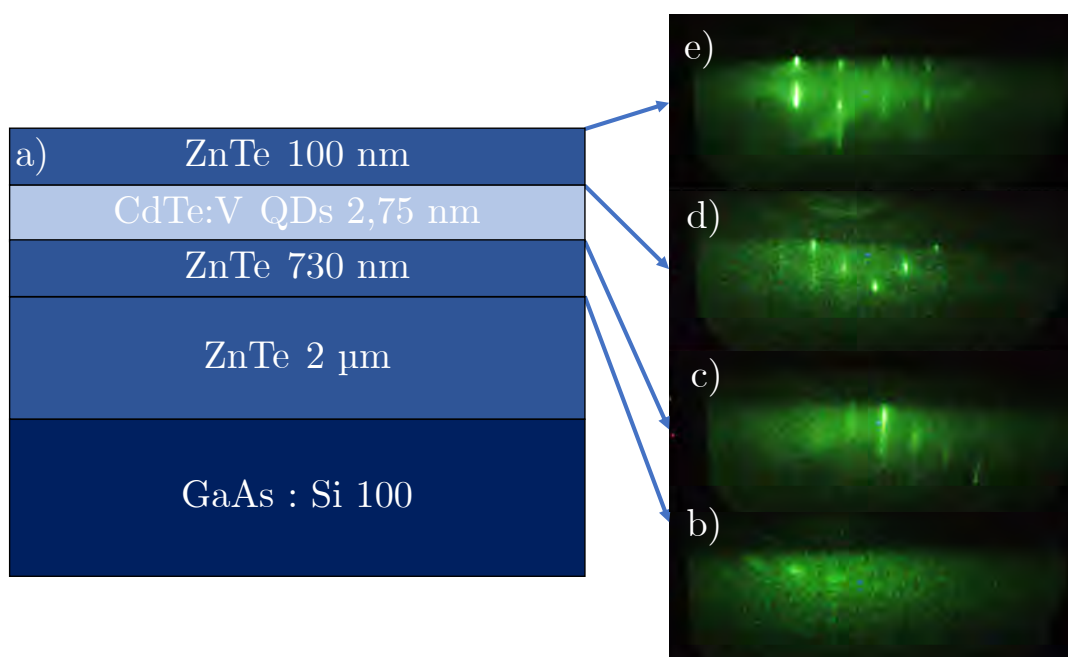
Rysunek 6.1: V^{2+} jako domieszka magnetyczna w CdTe. Schemat umiejscowienia jonu wanadu w sieci krystalicznej o strukturze blendy cynkowej. Najbliższe sąsiednie jony Te^{2-} rozmieszczone w symetrii tetraedrycznej. Po prawej umieszczono schemat rozszczepienia poziomów energetycznych [45] wywołanych wpływem pola krystalicznego, efektu Jahna-Tellera, oddziaływania spin-orbita oraz efektu Zeemana.

Właściwości wanadu jako domieszki magnetycznej w objętościowych materiałach II-VI były przedmiotem intensywnych badań w latach 90. XX wieku. Zaobserwowano przejścia optyczne świadczące o zmianie stopnia utlenienia z V^{3+} na V^{2+} [44] oraz zarejestrowano sygnał EPR pochodzący od obu jonów w CdTe [45][46][47]. Zbadano także anizotropię namagnesowania materiałów siarczkowych i selenkowych domieszkowanych V^{2+} [48]. Natomiast jeśli

chodzi o badania zerowymiarowych półprzewodnikowych nanostruktur magnetycznych zawierających wanad, wytwarzano głównie koloidalne nanocząstki z wysokim stężeniem V [49], które nie pozwalały na badanie pojedynczych domieszek. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione pionierskie wyniki eksperymentalne wraz z modelem teoretycznym dotyczącym jonu V^{2+} w kropce kwantowej CdTe.

6.2 Domieszkowanie kropek kwantowych CdTe jonami wanadu

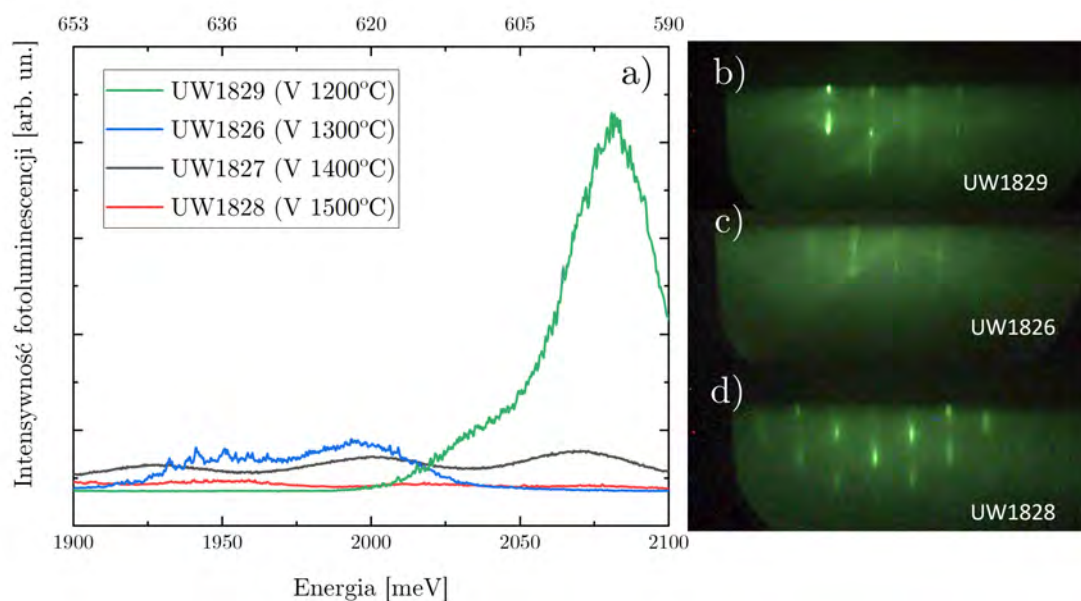
Próbki zostały wytworzone zgodnie z przepisem opisanym szczegółowo w rozdziale 4. Schemat próbki przedstawiono na rys. 6.2a.



Rysunek 6.2: **Wytwarzanie próbki z kropkami kwantowymi domieszkowanymi wanadem.** a) Schemat próbki zawierającej epitaksjalne kropki kwantowe CdTe domieszkowane jonem V oraz obrazy RHEED z różnych etapów procesu wzrostu: b) amorficzny tellur na powierzchni bufora ZnTe tuż przed odgrzaniem, c) dwuwymiarowa powierzchnia dolnej bariery ZnTe, d) trójwymiarowy wzrost kropek kwantowych CdTe, e) częściowo dwuwymiarowy, a częściowo trójwymiarowy obraz uzyskany na koniec procesu wzrostu, po wyhodowaniu górnej bariery ZnTe.

Na podłożu GaAs wyhodowano 2 μm warstwę ZnTe, którą następnie za-

bezieczono amorficznym tellurem, wyjęto z komory wzrostu i przełamano na cztery równe części. Każda z nich posłużyła do wytworzenia próbki z kropkami kwantowymi CdTe o różnych koncentracjach wanadu. Rys. 6.2b przedstawia obraz RHEED pochodzący od powierzchni próbki zawierającej warstwę amorficznego telluru. Następnie podwyższano temperaturę podłoża aż do momentu odsłonięcia powierzchni krystalicznej bufora, na której wyhodowano dodatkowe 730 nm ZnTe. Obraz RHEED pochodzący od dolnej bariery tellurku cynku przedstawiono na rys. 6.2c. Intensywne linie świadczą o gładkości powierzchni i wzroście dwuwymiarowym. W kolejnym etapie obniżano temperaturę podłoża i hodowano ok. 2,75 nm warstwę kropek kwantowych domieszkowanych wanadem. Obraz RHEED zmieniał się wówczas natychmiastowo i zamiast linii widać na nim było punkty, jak na rys. 6.2d, które świadczyły o trójwymiarowym trybie wzrostu. Ostatnim etapem epitaksjalnym było wytworzenie górnej bariery ZnTe o grubości 100 nm.



Rysunek 6.3: **Porównanie próbek domieszkowanych wanadem.** a) Widma mikrofotoluminescencji serii próbek z kropkami kwantowymi domieszkowanymi jonami wanadu oraz (b-d) obrazy RHEED wybranych próbek zarejestrowane na koniec procesu wzrostu.

Obraz RHEED zarejestrowany po zakończeniu procesu wzrostu dla trzech z czterech próbek w serii przedstawiono na rys. 6.3b-d. Dla jednej z próbek

nie wykonano tego pomiaru. Z kolei na rys. 6.3a zawarto widma mikrofotoluminescencji zmierzone za pomocą układu zgodnego ze schematem z rys. 3.2. Próbkę w serii różniły się między sobą jedynie temperaturą komórki efuzyjnej z wanadem od 1200°C do 1500°C z krokiem co 100°C. Nawet przy najwyższej z temperatur wartość strumienia wanadu nie była możliwa do zarejestrowania za pomocą próżniomierza w komorze wzrostu. Z kolei strumienie pozostałych pierwiastków wykorzystywanych podczas hodowli zmierzono zarówno przed wytworzeniem pierwszej próbki, jak i po zakończeniu ostatniego procesu wzrostu. Odczytane wartości wraz z temperaturami komórek efuzyjnych zostały przedstawione w tabeli 6.2. Prędkość wzrostu wynosiła $1,417 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$.

Już na podstawie obrazów RHEED zarejestrowanych po zakończeniu wzrostów poszczególnych próbek można było mieć pewne przypuszczenia na temat ich jakości. Zwykle dobra intensywność sygnału fotoluminescencji idzie w parze z równie dobrą jakością krystaliczną struktury, a na rys. 6.3b-d można wyraźnie zaobserwować negatywny wpływ domieszkowania na gładkość powierzchni. W miarę zwiększania koncentracji wanadu w kropkach kwantowych, górna bariera ZnTe staje się coraz bardziej chropowata, co objawia się zmianą obrazu RHEED z pionowych linii na punkty, świadczące o wzroście trójwymiarowym. Jednocześnie zaobserwowanie takiej zmiany pomiędzy próbkami w czasie procesu wzrostu pozwoliło na wysnucie przypuszczenia, iż wanad skutecznie wbudował się w nanostrukturę. Dodatkowe potwierdzenie tego faktu uzyskano w pomiarach optycznych przedstawionych na rys. 6.3a. Najwyższą intensywność sygnału mikrofotoluminescencji kropek kwantowych zaobserwowano dla próbki z najniższą koncentracją domieszki, dla której temperatura komórki efuzyjnej z V w czasie wzrostu wynosiła 1200°C. W przypadku, gdy ten parametr wynosił 1300°C, intensywność sygnału była wyraźnie niższa i dodatkowo maksimum świecenia wykazywało redshift względem poprzedniej próbki. W przypadku nanostruktur domieszkowanych dwoma najwyższymi koncentracjami, świecenia kropek nie zaobserwowano. Wynikało to prawdopodobnie z faktu wytworzenia się kanałów bezpromienistej rekombinacji spowodowanej istotnym stopniem domieszkowania.

Ze względu na dobrą intensywność sygnału optycznego oraz występowanie wąskich linii spektralnych pojedynczych kropek kwantowych, do dalszych badań wytypowano wstępnie próbkę UW1829 z najniższą koncentracją wanadu.

Symbol pierwiastka	Temperatura komórki efuzyjnej	Strumień na początku serii	Strumień po zakończeniu serii
Cd	220°C	$2,16 \times 10^{-7}$ tora	$2,3 \times 10^{-7}$ tora
Zn	340°C	9×10^{-7} tora	$1,1 \times 10^{-6}$ tora
Te	440°C	$2,37 \times 10^{-6}$ tora	$1,2 \times 10^{-6}$ tora

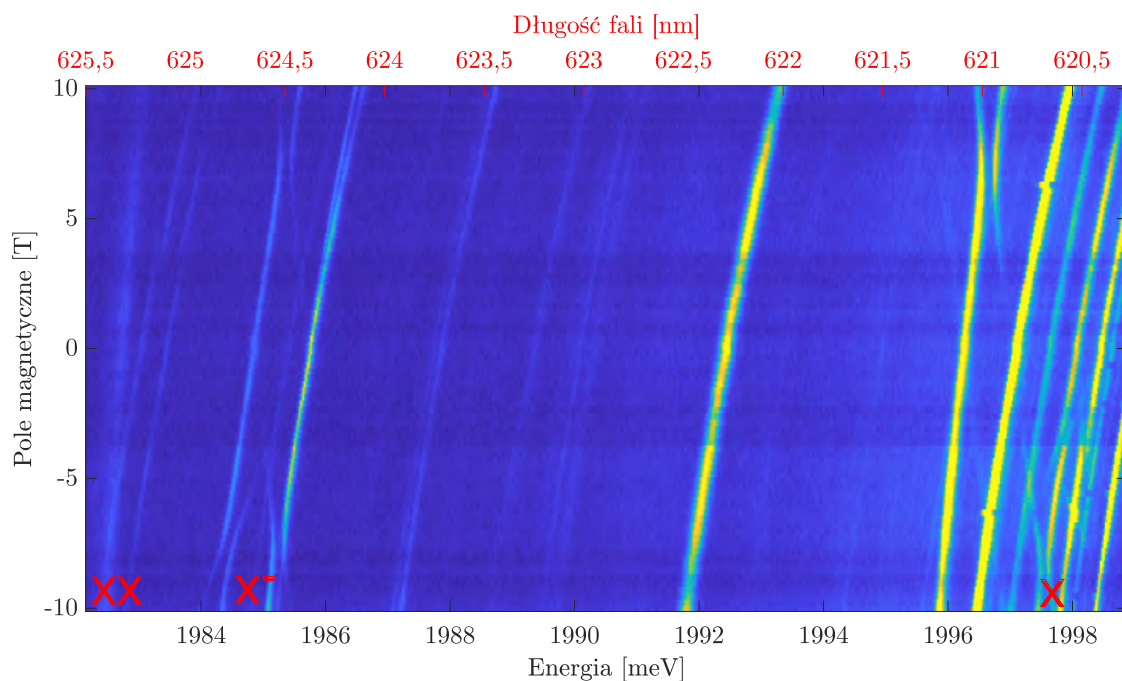
Tabela 6.1: Temperatury komórek efuzyjnych oraz wartości strumieni pierwiastków na początku i po zakończeniu procesu wzrostu serii próbek kropek kwantowych o różnych koncentracjach domieszki wanadu.

6.3 Pojedynczy jon V^{2+} w kropce kwantowej CdTe

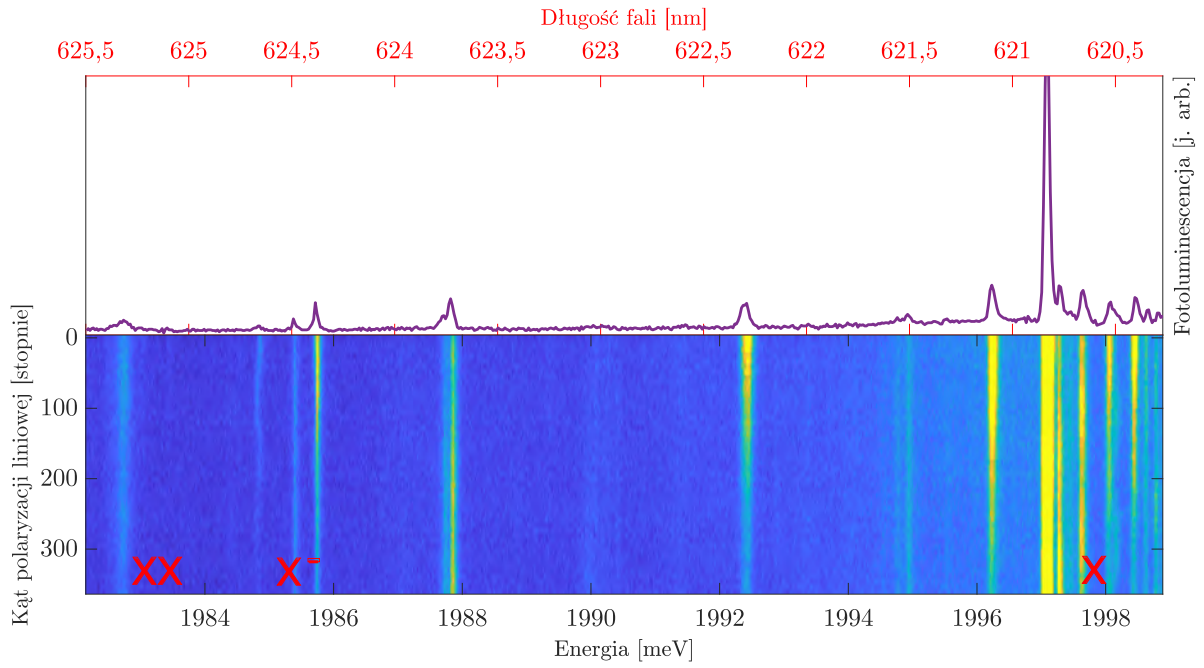
Identyfikacja obecności domieszki magnetycznej wewnątrz kropki kwantowej wymagała obecności pola magnetycznego, dzięki któremu możliwe było zaobserwowanie charakterystycznych anticrossingów w niezerowym polu B. Po wytypowaniu próbki do bardziej zaawansowanych pomiarów optycznych, eksperyment kontynuowano przy użyciu układu pomiarowego z rys. 3.4. Obecność magnezu nadprzewodzącego, elementów polaryzacyjnych oraz wysokiej rozdzielczości spektralnej była kluczowa.

Poszukiwania pojedynczej kropki kwantowej z domieszką magnetyczną prowadzono w długofalowej części widma fotoluminescencji, w której możliwe było zaobserwowanie sygnału pochodzącego od poszczególnych nanostruktur. Przeglądano kolejne miejsca na próbce aż do momentu znalezienia kropki kwantowej zawierającej jon wanadu. Przykładowe widmo zarejestrowane w pomiarze magnetofotoluminescencji przedstawiono na rys. 6.4. Dane odnośnie anizotropii badanej nanostruktury zostały zobrazowane na rys. 6.5.

Kropka kwantowa z domieszką wanadu charakteryzowała się występowaniem podwójnych linii wszystkich obserwowanych kompleksów ekscytonowych, nawet w zerowym polu magnetycznym. Zarejestrowano ekscyton neutralny, biekscyton oraz trion ujemny badanego układu. Rozszczepienie X^- (0,9 meV) było większe niż rozszczepienie X i XX (po 0,4 meV). Z rys. 6.5 wynika, że żadna z zaobserwowanych linii nie wykazywała wyraźnej zależności intensywności od kąta polaryzacji liniowej. Dodatkowo zaobserwowano anticrossingi dla każdego kompleksu ekscytonowego: w -4 T na ekscytonie neutralnym, 4 T na biekscytonie oraz w -7 T i 8 T na trionie ujemnym. Wszystkie wymienione cechy, tj. rozszczepienie linii widmowych, brak zależności od kąta polaryzacji



Rysunek 6.4: **Pierwsza odkryta kropka kwantowa z pojedynczym jonem wanadu.** Sygnał mikrofotoluminescencji zmierzony z rozdzielczością polaryzacyjną w funkcji pola magnetycznego. Temperatura w trakcie pomiaru wynosiła 1,65 K, wykorzystano siatkę o 2400 rysach na milimetr, pojedyncze widmo uśredniano z dwóch pomiarów rejestrowanych przez 2 s, a do pobudzenia wykorzystywano laser o długości fali 532 nm.



Rysunek 6.5: **Anizotropia pierwszej odkrytej kropki kwantowej z pojedynczym jonem wanadu.** Sygnał mikrofotoluminescencji zmierzony w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Pomiar wykonano w temperaturze 1,7 K bez obecności pola magnetycznego. W przeciwieństwie do typowych niemagnetycznych nanostruktur zerowymiarowych, powyższa kropka kwantowa niemal nie wykazuje polaryzacji liniowej.

liniowej oraz anticrossingi, są charakterystyczne dla kropki kwantowej zawierającej domieszkę magnetyczną.

W dalszej części rozdziału zostaną przedstawione dwie propozycje modelu teoretycznego, pozwalające na wyjaśnienie wyników eksperymentu. Dla uproszczenia opisu, przedstawione symulacje skupią się na ekscytonie neutralnym kropki kwantowej z pojedynczym jonem V^{2+} .

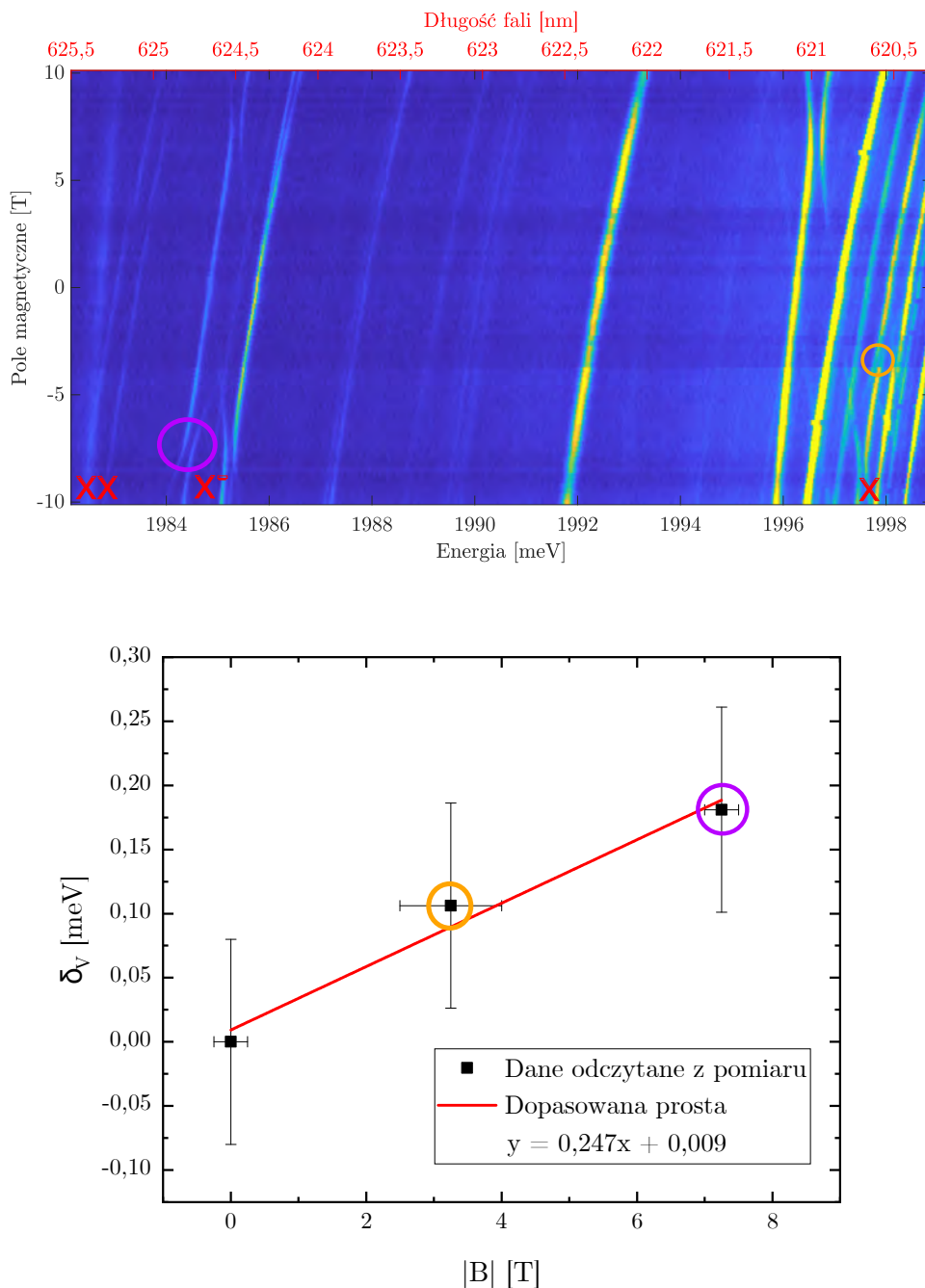
6.4 Opis teoretyczny jonu V^{2+} w kropce kwantowej - hipoteza 1

Jedną z pierwszych cech charakterystycznych zauważonych w pomiarze z rys. 6.4 było występowanie różnych anticrossingów w różnych polach magnetycznych. Wartości rozszczepień, które można było odczytać z widma, różniły się pomiędzy ekscytonem neutralnym oraz trionem ujemnym. Z kolei w przypadku braku obecności pola magnetycznego, rozszczepienie nie występowało. Na podstawie wyników badań dla znanych już systemów solotronicznych wiadomo, że wartość rozszczepienia odczytana z widma magnetofotoluminescencji jest jednym z parametrów hamiltonianu, zwykle oznaczanym jako δ_{ion} . Jednak w przypadku zbadanych wcześniej jonów wartość δ_{ion} pozostawała taka sama niezależnie od pola magnetycznego, podczas gdy w przypadku wanadu ewidentnie nie jest wartością stałą.

W przypadku rozważania δ_{ion} wanadu, parametr ten będzie oznaczany jako δ_V . Podczas badania jego zmienności, wzięto pod uwagę całościową mapę magnetofotoluminescencji. Na rys. 6.6a przedstawiono wynik tego właśnie pomiaru wraz z zaznaczonymi anticrossingami poddanymi analizie. Z kolei na rys. 6.6b wykreślono odczytane wartości rozszczepień w funkcji modułu pola magnetycznego, w którym je zaobserwowano. Wzięto pod uwagę niżej energetyczny anticrossing na ekscytonie neutralnym oraz na trionie ujemnym, a także punkt (0,0), ze względu na brak anticrossingu w polu 0 T. Jako niepewność na osi rzędnych przyjęto jako maksymalną szerokość badanej linii widmowej, natomiast dokładność wyniku na osi odciętych została odnotowana jako zakres pól magnetycznych, dla których wartość rozszczepienia była najniższa.

Wraz ze wzrostem przykadanego pola magnetycznego, wartość rozszczepień δ_V wykazywała wzrost o tendencji liniowej, jak to przedstawiono na rys. 6.6b. Jednak koncepcja liniowej zależności δ_V od pola magnetycznego nie

6.4. Opis teoretyczny jonu V^{2+} w kropce kwantowej - hipoteza 1



Rysunek 6.6: **Odczytywanie wartości parametru δ_{ion} na podstawie danych eksperymentalnych.** a) Mapa magnetofotoluminescencji pojedynczej kropki kwantowej zawierającej jon wanadu. Pomarańczowymi okręgami zaznaczono anticrossingi, które wykorzystano do odczytania wartości rozszczepień. b) Wartości δ_{ion} w funkcji pola magnetycznego, w którym zostały zaobserwowane. Można zaobserwować występowanie zależności liniowej.

była dotychczas zaobserwowana w literaturze i wymagała dodatkowej weryfikacji na drodze obliczeń numerycznych. W celu opisanie stanu kwantowego kropki kwantowej zawierającej w sobie jon V^{2+} oraz ekscyton neutralny, wykorzystano bazę składającą się z dwóch możliwości orientacji spinu wanadu względem pola magnetycznego $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ oraz ekscytonu o dwóch możliwościach orientacji elektronu względem pola magnetycznego : $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$. Rozważano jedynie ekscytony jasne. Powstała baza miała zatem postać:

$$(|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle) \otimes (|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle) = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle.$$

Rozważany model uwzględniał takie zjawiska jak oddziaływanie s,p-d pomiędzy jonem a ekscytonem, anizotropię jonu i ekscytonu, efekt Zeemana działający na jon oraz ekscyton, a także przesunięcie diamagnetyczne. Sumarycznie można było zapisać:

$$\begin{aligned} H_{X+V} = & \frac{1}{2}\Delta_{s,p-d}S_z \otimes S_z + \frac{1}{2}\delta_X S_0 \otimes S_x + \frac{1}{2}\delta_V S_x \otimes S_0 + \\ & - \frac{1}{2}\mu_B g_X B S_0 \otimes S_z - \frac{1}{2}\mu_B g_V B S_z \otimes S_0 + \frac{1}{2}\gamma^2 B S_0 \otimes S_0, \end{aligned} \quad (6.1)$$

gdzie S_x, S_z to operatory spinu, S_0 jest macierzą jednostkową i w powyższym równaniu przyjęto konwencję, by w każdym mnożeniu tensorowym pierwsza macierz dotyczyła jonu, natomiast druga ekscytonu. Hamiltonian z równania 6.1 można zapisać wprost w postaci macierzowej jako:

$$\begin{aligned} H_{X+V} = & \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta_{s,p-d} & \delta_X & \delta_V & 0 \\ \delta_X & -\Delta_{s,p-d} & 0 & \delta_V \\ \delta_V & 0 & -\Delta_{s,p-d} & \delta_X \\ 0 & \delta_V & \delta_X & \Delta_{s,p-d} \end{pmatrix} \\ & + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_X B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_b g_X B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mu_b g_X B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_X B \end{pmatrix} \\ & + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_V B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_b g_V B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_b g_V B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_V B \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\gamma^2 B, \end{aligned} \quad (6.2)$$

natomiast po rekombinacji układ kropki kwantowej z jonem magnetycznym

opisano jako:

$$H_V = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_V B & \delta_V \\ \delta_V & \mu_b g_V B \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

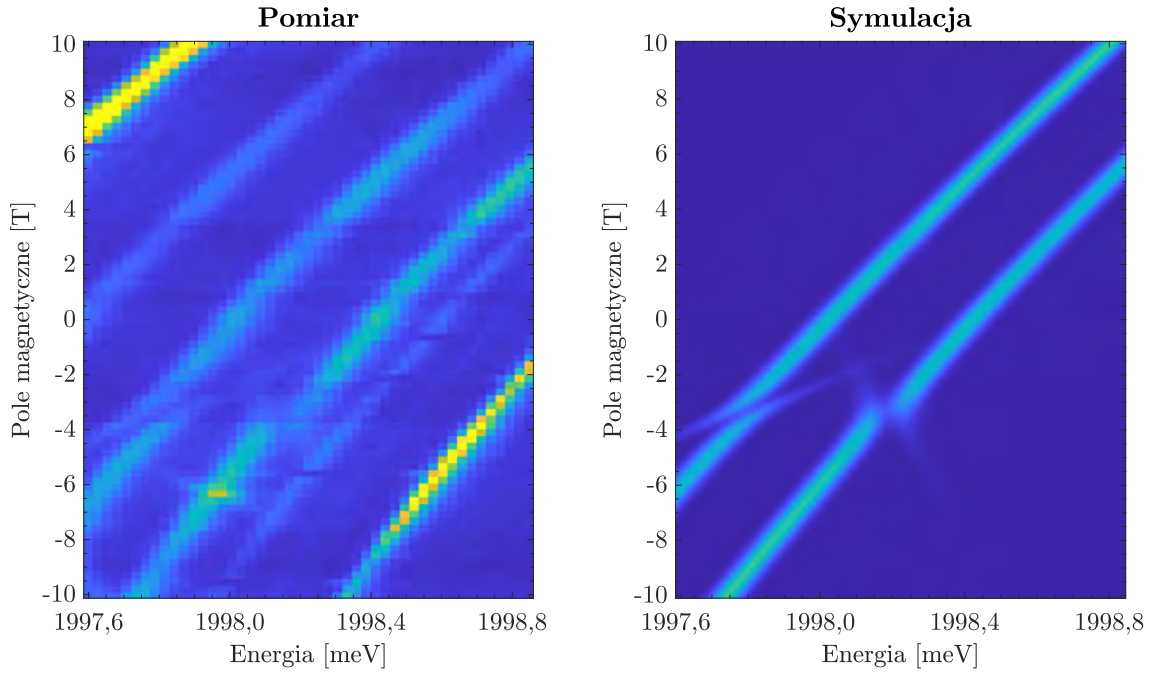
W powyższym modelu przyjęto spin domieszki magnetycznej jako $\frac{1}{2}$. Zdecydowano się przetestować takie założenie ze względu na liczbę obserwowanych linii oraz ich zachowanie w polu magnetycznym. Po wykonaniu podstawienia w formie:

$$\delta_V = 0,025B, \quad (6.4)$$

widmo wygenerowane na podstawie obliczeń w zadowalający sposób odtwarzało wynik eksperymentalny, co zostało przedstawione na rys. 6.7. Fenomenologicznie wyjaśniono charakterystyczne zjawiska zaobserwowane na mapie magnetofotoluminescencji, jednak fizyczna interpretacja liniowej zależności $\delta_V(B)$ oraz jej pochodzenie pozostawały nieznane. Z tego powodu kontynuowano analizę teoretyczną, testując kolejną hipotezę.

6.5 Opis teoretyczny jonu V^{2+} w kropce kwantowej - hipoteza 2

Kluczowymi zjawiskami obserwowanymi na mapie magnetofotoluminescencji 6.4 były anticrossingi związane z rozszczepieniami rejestrowanymi wyłącznie w niezerowym polu magnetycznym. Taki efekt mógłby być spowodowany mieszaniem stanów w paśmie walencyjnym wywołanym przez naprężenie ścinające w kryształach. Mieszane są wówczas stany $|X = \pm 1; S_z\rangle$ ze stanami $|X = \pm 1; S_z + 1\rangle$ i $|X = \pm 1; S_z - 1\rangle$, jak to opisano w materiałach dodatkowych do pracy [50]. Zjawisko to obserwowano do tej pory sporadycznie w przypadku jonów Mn^{2+} i Cr^{3+} jako poszerzenie linii związane z przecinaniem się i mieszaniem wielu poziomów energetycznych w polach magnetycznych ok. 2 T. W przypadku jonu o spinie $\frac{1}{2}$ efekt ten byłby obserwowany jako klasyczny anticrossing. Dodatkowo dla zadanej wartości współczynnika mieszania pasma walencyjnego, wartość rozszczepienia owego anticrossingu byłaby zależna od całki wymiany z dziurą, zatem możliwe byłoby zaobserwowanie ich różnych wartości w przypadku ekscytonu neutralnego i trionu dodatniego. Takie wyjaśnienie uzasadniałoby najważniejsze cechy obserwowane w trakcie ekspe-



Rysunek 6.7: **Weryfikacja hipotezy liniowej zależności δ_V od pola magnetycznego.** Porównanie wyniku eksperymentalnego do rezultatów symulacji numerycznych otrzymanych na drodze diagonalizacji hamiltonianu. Wartości poszczególnych parametrów wykorzystywanych w obliczeniach: $\Delta_{s,p-d} = 0,4$ meV, $\delta_X = 0,025$ meV, $\delta_V = 0,025B$, $g_V = 2$, $g_X = 2,5$, $\gamma = 0,001$, $T = 30$ K, $k = 0,0862[\frac{\text{meV}}{\text{K}}]$, $\mu_b = 5,788 \times 10^{-2}[\frac{\text{meV}}{\text{T}}]$.

rymentu magnetofotoluminescencji, zatem zdecydowano się na zbadanie tej hipotezy.

Wzór na fragment hamiltonianu opisujący wpływ naprężenia ścinającego na mieszanie stanów dziurowych H_{V-h} obliczono zgodnie ze wzorem:

$$H_{V-h} = S_z \otimes J_z + S_+ \otimes J_- + S_- \otimes J_+ \quad (6.5)$$

gdzie dla spinu $\frac{1}{2}$:

$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Według [50] operatory J miały postać:

$$J_z = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix}, J_+ = \xi \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}, J_- = \xi^* \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} \end{pmatrix},$$

zatem po wykonaniu mnożenia z równania 6.5 otrzymano macierz opisującą wpływ naprężenia ścinającego na mieszanie stanów dziurowych:

$$H_{V-h} = \begin{pmatrix} -0,75 & 0 & \sqrt{3}\xi & 0 \\ 0 & 0,75 & 0 & -\sqrt{3}\xi \\ \sqrt{3}\xi^* & 0 & 0,75 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}\xi^* & 0 & -0,75 \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

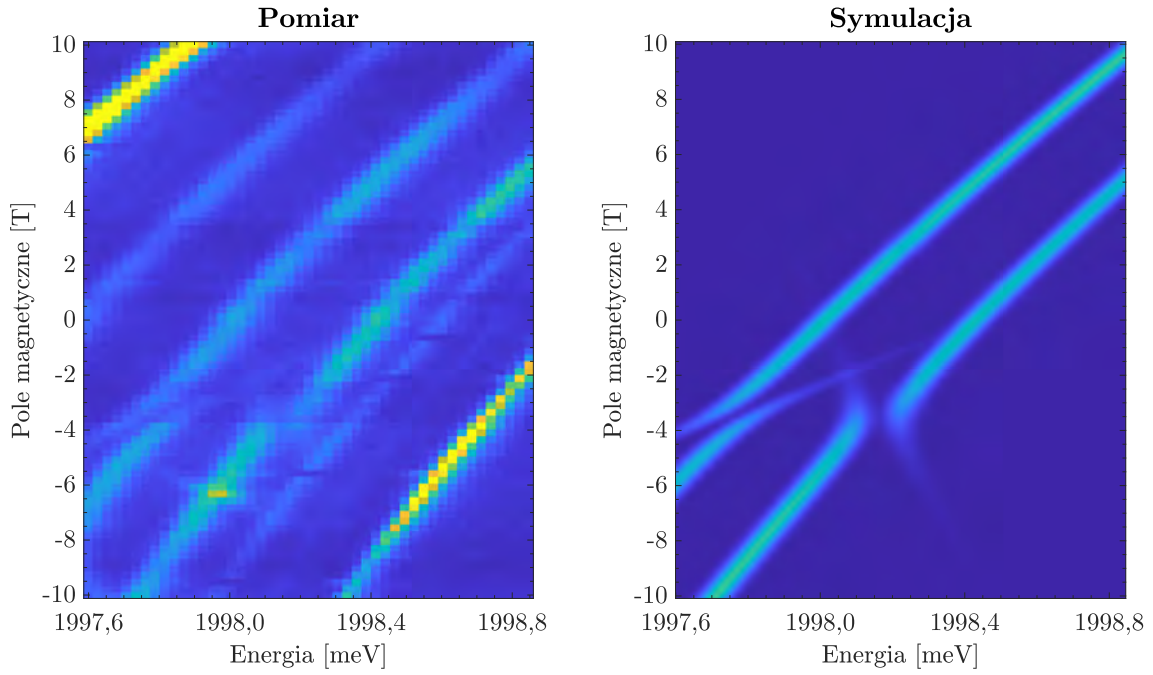
Człon ten uwzględniono jako dodatkową poprawkę do hamiltonianu opisującego stan układu kropki kwantowej zawierającej w sobie ekscyton neutralny oraz jon magnetyczny. Ponadto przyjęto $\delta_V = 0$ ze względu na brak rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym. Po uwzględnieniu powyższych zmian, hamiltonian układu miał postać:

$$\begin{aligned}
 H_{X+V} = & \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta_{s,p-d} & \delta_X & 0 & 0 \\ \delta_X & -\Delta_{s,p-d} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta_{s,p-d} & \delta_X \\ 0 & 0 & \delta_X & \Delta_{s,p-d} \end{pmatrix} \\
 & + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_X B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_b g_X B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mu_b g_X B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_X B \end{pmatrix} \\
 & + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_V B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_b g_V B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_b g_V B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_V B \end{pmatrix} \\
 & + \begin{pmatrix} -0,75 & 0 & \sqrt{3}\xi & 0 \\ 0 & 0,75 & 0 & -\sqrt{3}\xi \\ \sqrt{3}\xi^* & 0 & 0,75 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}\xi^* & 0 & -0,75 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \gamma^2 B
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

natomiast po rekombinacji ekscytynu układ zawierający kropkę kwantową z jonem wanadu był opisany przez:

$$H_V = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\mu_b g_V B & 0 \\ 0 & \mu_b g_V B \end{pmatrix}. \tag{6.8}$$

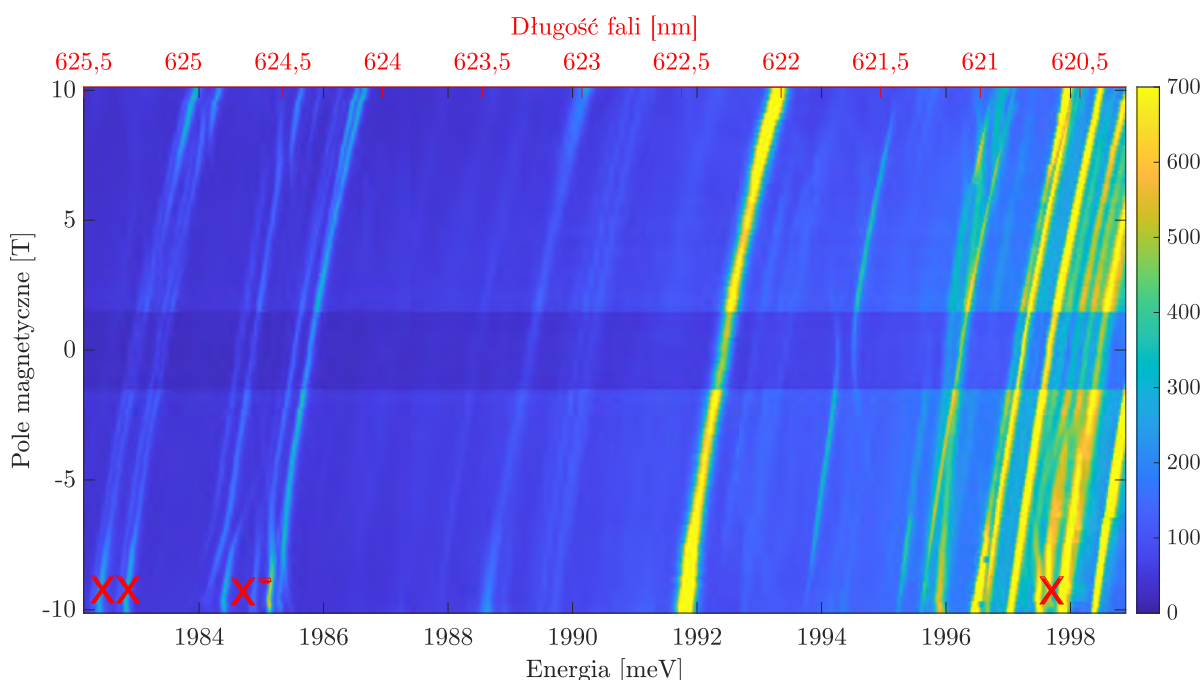
Symulacje numeryczne z użyciem powyższego modelu teoretycznego w zadowalający sposób odtworzyły wyniki eksperymentalne, jak to przedstawiono na rys. 6.8. Hipoteza o istotnym wpływie naprężenia ścinającego mieszającego stany dziurowe została zweryfikowana pozytywnie. Pozwoliła wytłumaczyć pochodzenie charakterystycznych anticrossingów oraz brak rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym. W trakcie obliczeń przyjęto spin jonu wanadu jako $\frac{1}{2}$ i założenie to okazało się słuszne. Dzięki tej właściwości badany system solotroniczny może w przyszłości znaleźć praktyczne zastosowanie w informatyce kwantowej jako kubit w ciele stałym.



Rysunek 6.8: **Weryfikacja hipotezy dotyczącej dziur w obecności naprężenia ścinającego.** Porównanie wyniku eksperymentalnego do rezultatów symulacji numerycznych otrzymanych na drodze diagonalizacji hamiltonianu. Wartości poszczególnych parametrów wykorzystywanych w obliczeniach: $\Delta_{s,p-d} = 1,9 \text{ meV}$, $\delta_X = 0,025 \text{ meV}$, $g_V = 2$, $g_X = 2,7$, $\gamma = 0,0015 [\frac{\mu\text{eV}}{\text{T}^2}]$, $\xi = 0,035$, $T = 30 \text{ K}$, $k = 0,0862 [\frac{\text{meV}}{\text{K}}]$, $\mu_b = 5,788 \times 10^{-2} [\frac{\text{meV}}{\text{T}}]$.

6.6 Fluktuacje ładunku atomu wanadu

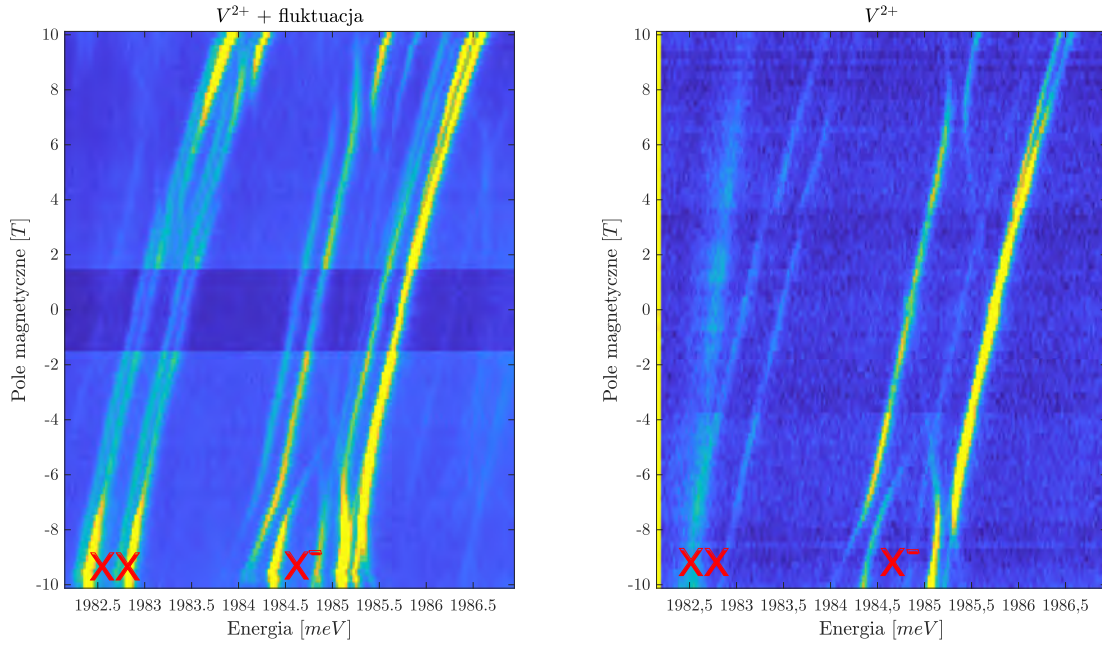
Kropka kwantowa z pojedynczym jonem V^{2+} omawiana w niniejszym rozdziale była badana intensywnie przez kilka godzin. W trakcie długotrwałych pomiarów, próbka była miejscowo pobudzana zielonym laserem pracy ciągłej. Na samym początku przeprowadzanego eksperymentu, jej widmo prezentowało się tak, jak na rys. 6.9. Poszczególnych linii spektralnych było dwa razy więcej, a po upływie ok. 80. minut ciągłych pomiarów tej samej kropki, liczba linii uległa samoistnej redukcji o połowę, jak to przedstawiono na rys. 6.10.



Rysunek 6.9: **Podwojone linie spektralne kropki kwantowej z pojedynczą domieszką wanadu.** Szybka fluktuacja jonu magnetycznego pomiędzy dwoma stanami ładunkowymi [26] skutkowałą obserwacją dwa razy większej liczby linii na każdym z kompleksów ekscytonowych.

Podobne zjawisko, w którym obserwowano zwielokrotnione linie widmowe w próbce zawierającej epitaksjalne kropki kwantowe z domieszkami magnetycznymi, zostało opisane w pracy [26]. W tym przypadku atom chromu wbudował się w barierę w pobliżu kropki kwantowej, zamiast domieszkować wewnątrz nanostruktury. Nie dochodziło wówczas do mieszania stanów energetycznych kropki i jonu. Rejestrowane widmo przypominało sygnał obserwowany dla zwykłej, niedomieszkowanej kropki kwantowej, ale każda z linii występowała w trzech kopiach, które były oddalone od siebie o stałą wartość na skali energii.

Zostało to wytłumaczone jako oddziaływanie elektrostatyczne badanej nanostruktury z jonem magnetycznym znajdującym się w jej otoczeniu. Model zakładający fluktuację stanu ładunkowego pomiędzy Cr^+ , Cr^{2+} i Cr^{3+} pozwalał na wyjaśnienie obecności trzech kopii linii widmowych dzięki obserwacji efektu Starka. Wówczas lokalna i szybka zmiana pola elektrycznego o stałą wartość powodowała obserwowanie wielu linii spektralnych, przesuniętych jedynie względem siebie na skali energii.

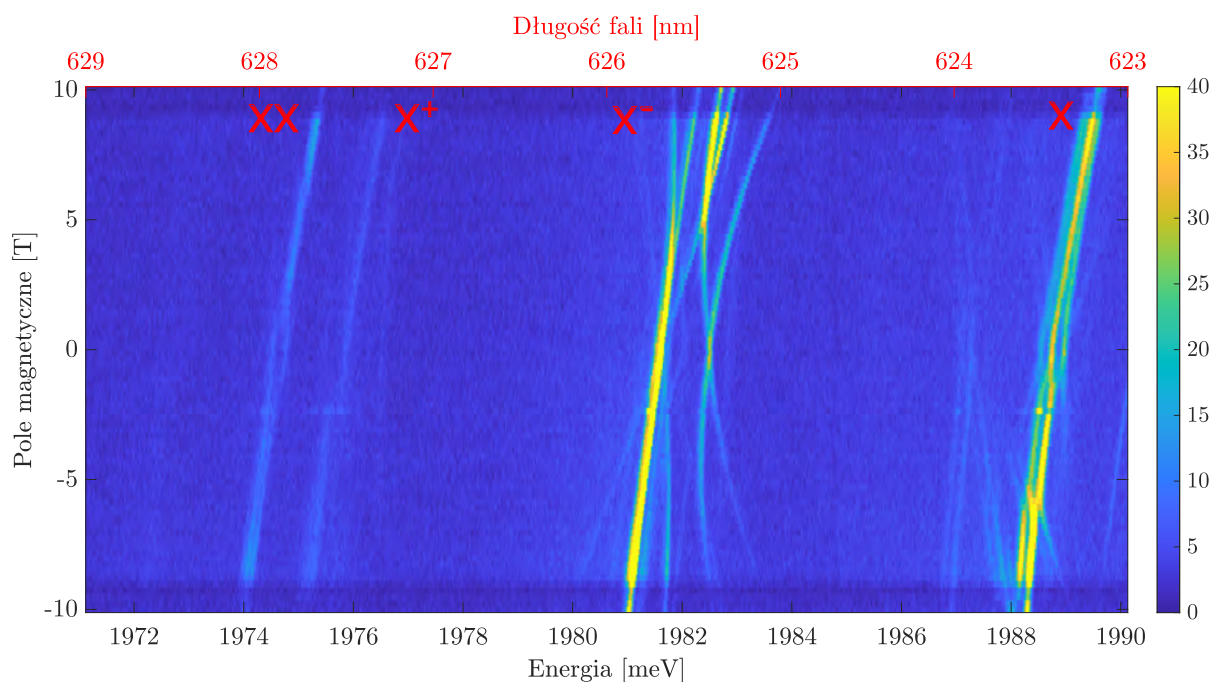


Rysunek 6.10: **Samoistna redukcja liczebności linii spektralnych kropek kwantowej z pojedynczą domieszką V^{2+} .** Na początkowym etapie pomiarów obserwowano podwójne linie spektralne wynikające z fluktuacji ładunku jonu wanadu. Po dłuższym czasie punktowego pobudzania próbki ładunek ten uległ stabilizacji, a liczba obserwowanych linii zmniejszyła się.

Analogiczne zjawisko dotyczące fluktuacji stanu ładunkowego domieszki magnetycznej, mogłoby wyjaśnić podwojenie liczby obserwowanych linii spektralnych z rys. 6.10. Dłuższy czas ekspozycji na punktowe pobudzanie laserowe pozwolił na stabilizację wanadu w stanie V^{2+} i zredukowanie liczby rejestrowanych linii o połowę. Dodatkowym atutem ustabilizowania się ładunku jonu była możliwość skutecznej interpretacji fenomenologicznej widma wraz z przetestowaniem dwóch hipotez dotyczących pochodzenia anticrossingów.

W trakcie dalszych badań zaobserwowano kolejne egzemplarze pojedynczych kropek kwantowych z domieszką wanadu. Mapa magnetofotolumine-

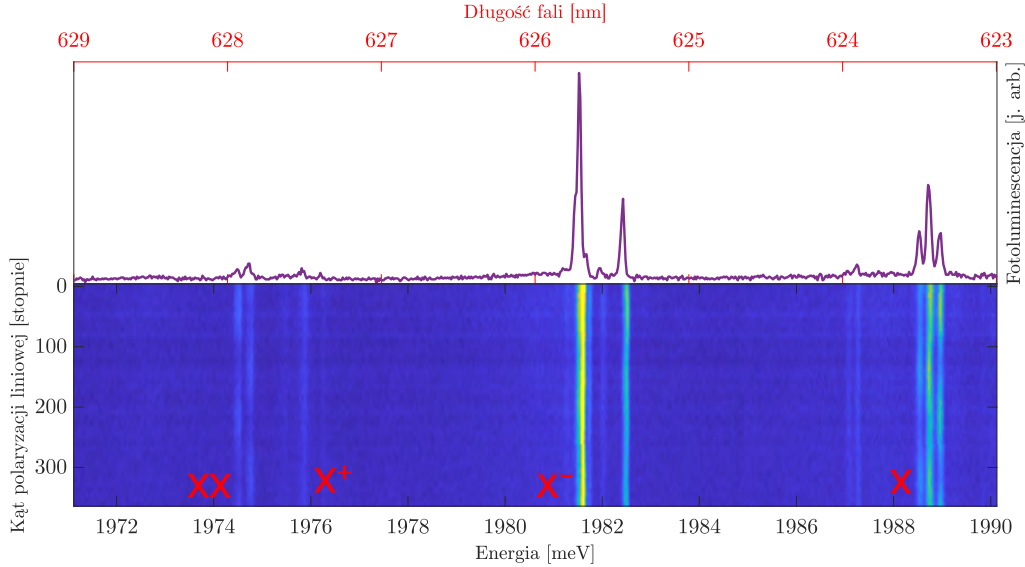
scencji jednej z nich została przedstawiona na rys. 6.11. W tym przypadku zarejestrowano obecność ekscytonu neutralnego X, bieksytonu XX, trionu dodatniego X^+ , a także ekscytonu ciemnego. Na liniach pochodzących od kompleksów X oraz XX odnotowano obecność charakterystycznych anticrossingów wyjaśnionych opisanym wcześniej modelem teoretycznym uwzględniającym wpływ naprężenia ścinającego na stany dziurowe.



Rysunek 6.11: **Kropka kwantowa z domieszką wanadu. Mapa magneto-fotoluminescencji.** Można zaobserwować charakterystyczne anticrossingi w niezerowym polu magnetycznym, analogiczne do tych omówionych w podrozdziałach z dwiema hipotezami weryfikowanymi modelem teoretycznym. Większa liczba linii widmowych niż w przypadku kropki kwantowej z rys. 6.4 może być wyjaśniona dodatkową obecnością fluktuującego ładunku domieszki magnetycznej.

Jednak oprócz rozszczepień, kropka z rys. 6.11 charakteryzowała się także nietypową liczbą linii spektralnych w poszczególnych kompleksach ekscytonowych. By dokładniej przeanalizować to zjawisko, wykonano pomiar mikro-fotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej bez obecności pola magnetycznego. Wynik tego eksperymentu, przedstawiony na rys. 6.12, uwidoczniał obecność czterech linii w ekscytonie neutralnym, które można zinterpretować jako dwa zestawy linii X, a ich liczba wynikała z wpływu fluktuującego ładunku jonu magnetycznego. Linie te były przesunięte względem siebie na skali energii

o stałą wartość zbliżoną ich rozszczepienia, co skutkowało zaobserwowaniem trzech linii, z których środkowa miała dwie składowe.



Rysunek 6.12: **Anizotropia kropki kwantowej z domieszką wanadu.** Mapa zależności widma nanostruktury od kąta polaryzacji liniowej. Wyraźnie widać podwojenie liczby linii widmowych w przypadku ekscytynu neutralnego.

W przypadku bieksytynu pomiar 6.12 wykazał obecność dwóch poszerzonych linii. Taki efekt można wyjaśnić za pomocą interakcji z fluktuującym łańdunkiem jonu magnetycznego, przy założeniu, że przesunięcie dwóch zestawów linii na skali energii było porównywalne z ich szerokością połówkową. Oznaczałoby to, że poszczególne kompleksy ekscytonowe tej samej kropki kwantowej oddziaływały ze zmiennym polem elektrostatycznym wanadu w różny sposób.

6.7 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono zarówno szczegóły procesu technologicznego, wyniki eksperymentalne pomiarów spektroskopowych, jak i symulacje numeryczne kropek kwantowych CdTe domieszkowanych jonami wanadu. Były to badania nowego, nieznanego dotąd systemu solotronicznego.

Najważniejszym wynikiem tej części pracy było zaobserwowanie kropki kwantowej zawierającej pojedynczą domieszkę wanadu, dokładne jej przebadanie i ustalenie cech charakterystycznych możliwych do zaobserwowania w trakcie pomiarów optycznych. Taka nanostruktura wyróżniała się spośród in-

nych występowaniem podwójnych linii w przypadku wszystkich obserwowanych kompleksów ekscytonowych, brakiem zależności intensywności fotoluminescencji od kąta detekcji polaryzacji liniowej oraz występowaniem anticrossingów w przypadku wszystkich kompleksów ekscytonowych. Dodatkowo wszystkie rozszczepienia i anticrossingi obserwowano wyłącznie w niezerowym polu magnetycznym.

W trakcie analizy widm magnetospektroskopowych zbadano dwie hipotezy, z których obie zadowalająco odtwarzały wyniki eksperymentalne. Pierwsza z nich dotyczyła liniowej zależności parametru δ_V od pola magnetycznego, jednak fizyczna interpretacja pochodzenia takiego zjawiska pozostała nieznana, a teoria czysto fenomenologiczna. Druga hipoteza bazowała na naprężeniu ścinającym w kryształach które powodowało mieszanie stanów w paśmie walencyjnym. Takie zjawisko obserwowano już w literaturze [50] i doskonale tłumaczyło np. występowanie różnych rozszczepień w przypadku ekscytonów neutralnych i trionów. Ostatecznie to teoria o obecności naprężenia ścinającego w próbce została uznana za słuszną.

Jon V^{2+} charakteryzuje się możliwymi wartościami spinu $\pm\frac{3}{2}$ oraz $\pm\frac{1}{2}$. Ze względu m. in. na liczbę obserwowanych linii, we wszystkich przeprowadzonych obliczeniach wykorzystywano wartość $\frac{1}{2}$. Założenie to okazało się dobrze pasować do uzyskanych wyników eksperymentalnych, zatem wnioskuje się, że w kropkach kwantowych CdTe domieszka V^{2+} wykazuje spin $\frac{1}{2}$. Ta cecha czyni badany system solotroniczny realizacją kubitu w ciele stałym.

W trakcie procesu wytwarzania nanostruktur obserwowano pogarszanie się jakości krystalicznej powierzchni próbek wraz ze wzrastającą koncentracją domieszki magnetycznej. Zostało to zinterpretowane jako jeden z dowodów na wbudowywanie się wanadu w kropki kwantowe. Podczas badań spektroskopowych zdarzało się obserwować zwiokrotnione występowanie poszczególnych linii kompleksów ekscytonowych, świadczące o interakcji nanostruktur z jonem magnetycznym o fluktuującym ładunku elektrostatycznym, który wbudował się w materiał bariery w bezpośrednim otoczeniu kropki kwantowej. Potwierdzono zatem występowanie wanadu zarówno w nanostrukturach zerowymiarowych CdTe, jak i w otaczającym je ZnTe.

Rozdział 7

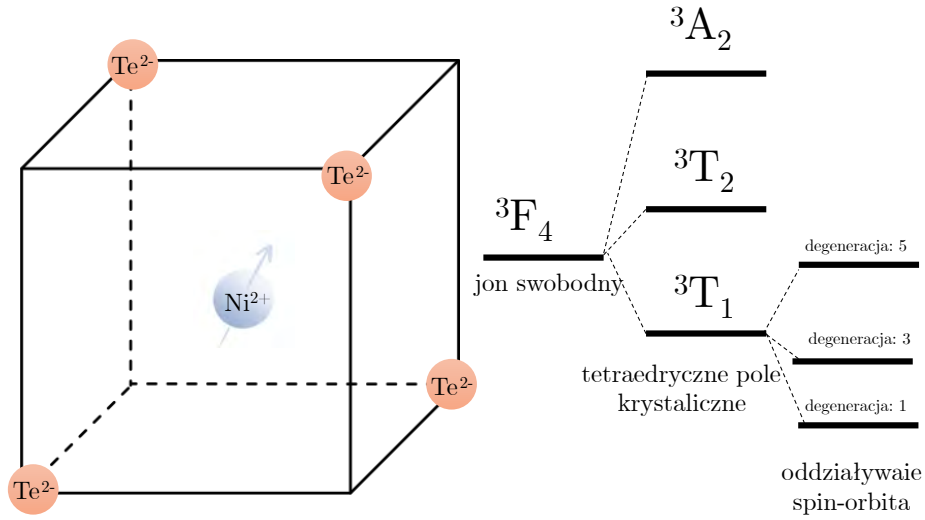
Pojedyncza domieszka Ni^{2+} w kropkach kwantowych CdTe

Nikiel jest metalem przejściowym o liczbie atomowej 28, mieszczącym się w układzie okresowym w grupie dziesiątej w okresie czwartym. Nazwa łacińska *nickel* została zaczerpnięta z wierzeń germańskich. Pierwiastek został nazwany na cześć bytu demonicznego znanego pod imieniem Stary Nick, który miał żyć pod ziemią, skąd w 1751 roku niemieccy górnicy po raz pierwszy wydobyli toksyczny minerał nikielin o wzorze chemicznym NiAs [42]. Nikiel jest jednym z niewielu pierwiastków pozwalających na tworzenie magnesów trwałych. Dodatkowo jest to materiał wyjątkowo odporny na korozję, dlatego jest obecnie wykorzystywany do wytwarzania powłok na powierzchniach metalowych wyrobów codziennego użytku.

7.1 Nikiel jako domieszka magnetyczna

Nikiel jako domieszka w związkach II-VI, podobnie jak wanad, wbudowuje się w miejsce dwuwartościowego kationu. Jon Ni^{2+} charakteryzuje się konfiguracją elektronową $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^8$, w skrócie $[\text{Ar}] 3d^8$. Na ostatniej powłoce znajduje się 8 elektronów, a jego stan można zapisać za pomocą termu atomowego 3F_4 [43]. Uwzględniając teorię pola ligandów oraz oddziaływanie spin-orbita, można naszkicować schemat rozszczepień poziomów energetycznych Ni^{2+} [51] w ciele stałym, jak to przedstawiono na rys. 7.1. Warto zwrócić uwagę, że poziom o najniższej energii jest niezdegenerowany, zatem nie ma możliwości interakcji z polem magnetycznym bez dodatkowego mieszania się

z innymi stanami.



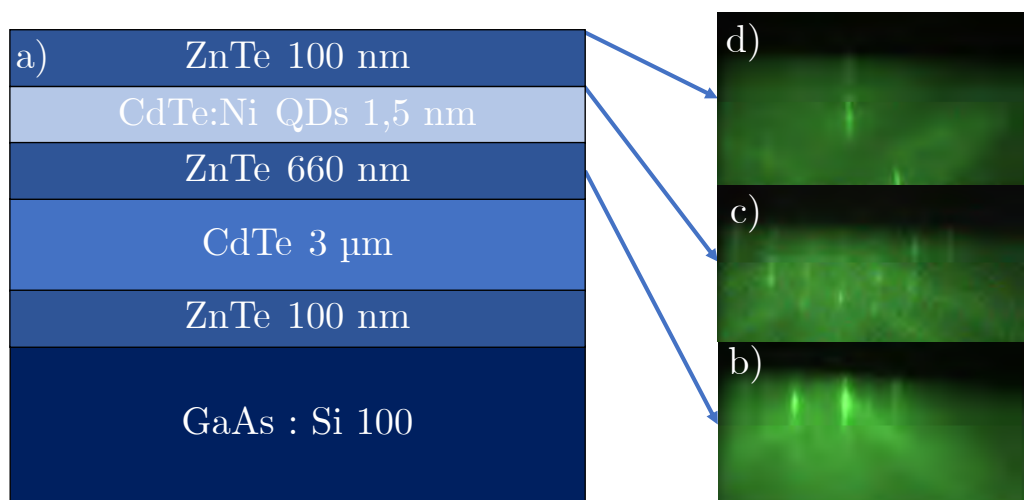
Rysunek 7.1: Ni^{2+} jako domieszka magnetyczna w półprzewodnikach II-VI. Schemat umiejscowienia jonu magnetycznego w sieci krystalicznej o strukturze blendy cynkowej wraz z diagramem rozszczepienia poziomów energetycznych [51] przez obecność tetraedrycznego pola krystalicznego oraz oddziaływania spin-orbita.

Schemat rozszczepień poziomów z rys. 7.1 został naszkicowany na podstawie danych otrzymanych dla objętościowego kryształu ZnS domieszkowanego jonami Ni^{2+} [51], gdyż brak podobnych danych w literaturze na temat telurku kadmu. Na przestrzeni lat podejmowano próby wytwarzania koloidalnych nanocząstek CdS [52] oraz ZnO [53] domieszkowanych niklem, jednak wspomniane badania nie dotyczyły analizy właściwości pojedynczego atomu magnetycznego. W niniejszym rozdziale zachowanie jonu Ni^{2+} w epitaksjalnej kropce kwantowej CdTe zostanie opisane po raz pierwszy.

7.2 Domieszkowanie kropek kwantowych CdTe jonami niklu

Próbki zostały przygotowane zgodnie z opisem umieszczonym w rozdziale 4. Projekt struktury oraz obrazy RHEED z wybranych etapów procesu wzrostu przedstawiono na rys. 7.2.

Jako bazę do wytworzenia próbek wykorzystano podłoże GaAs domieszkowane krzemem. Po podgrzaniu go w celu pozbycia się tlenków z jego po-



Rysunek 7.2: **Wytwarzanie próbki z kropkami kwantowymi domieszkowanymi niklem.** a) Schemat próbki zawierającej kropki kwantowe CdTe jonem Ni oraz obrazy RHEED z poszczególnych etapów wzrostu: b) w połowie wzrostu dolnej bariery ZnTe, c) po wytworzeniu warstwy kropek kwantowych, d) po wyhodowaniu górnej bariery i zakończeniu procesu wzrostu. Zaprezentowane obrazy RHEED zarejestrowano podczas wzrostu próbki UW1002.

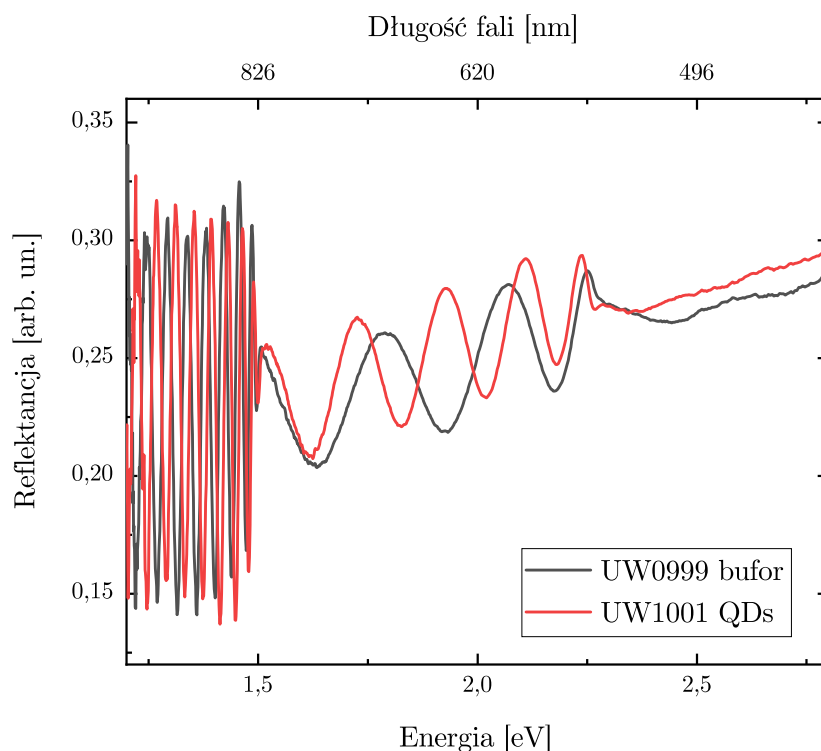
wierzchni, wyhodowano na nim 100 nm warstwę ZnTe. Kolejnym etapem było wytworzenie 3 μm bufora CdTe oraz 0,5 μm ZnTe, którego powierzchnię zabezpieczono amorficznym tellurem, wyjęto z komory wzrostu i połamano na cztery równe części. Następnie na każdej z nich wyhodowano dodatkowe 160 nm bariery ZnTe i kropki kwantowe CdTe domieszkowane niklem, które przykryto 100 nm ZnTe. W celu zróżnicowania koncentracji domieszki magnetycznej pomiędzy poszczególnymi próbkami z serii, komórka efuzyjna Ni miała temperaturę z zakresu od 1100°C do 1400°C z krokiem co 100°C. Wartości temperatur pozostałych źródeł pierwiastków wraz ze zmierzonymi strumieniami na początku i po zakończeniu wytwarzania serii próbek przedstawiono w tabeli 7.2.

Na rys. 7.2b przedstawiono obraz RHEED zarejestrowany w trakcie wzrostu dolnej bariery ZnTe. Można na nim zauważyć intensywne, pionowe linie, świadczące o płaskiej, gładkiej powierzchni. Z kolei na rys. 7.2c widać obraz powierzchni zmienionej wskutek wzrostu trójwymiarowego po wytworzeniu warstwy kropek kwantowych. Rys. 7.2d to widok ekranu RHEED zarejestrowany po zakończeniu procesu wzrostu próbki. Powierzchnia wyglądała na wygładzoną i płaską.

Po wyjęciu próbki z komory wzrostu, przeprowadzono pomiar odbicia świa-

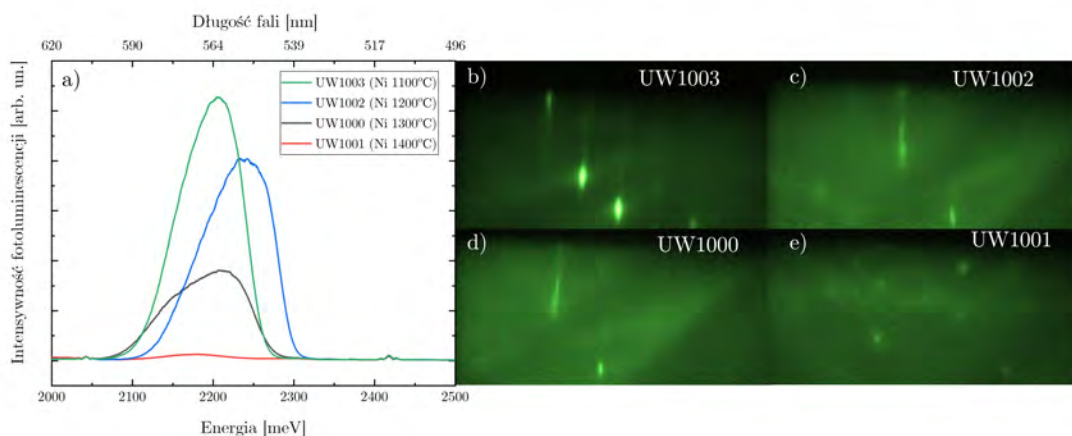
Symbol pierwiastka	Temperatura komórki efuzyjnej	Strumień na początku serii	Strumień po zakończeniu serii
Cd	200°C	$1,6 \times 10^{-7}$ tora	$1,2 \times 10^{-7}$ tora
Zn	310°C	$5,6 \times 10^{-7}$ tora	$4,7 \times 10^{-7}$ tora
Te	380°C	$7,0 \times 10^{-7}$ tora	$5,4 \times 10^{-7}$ tora

Tabela 7.1: Temperatury komórek efuzyjnych oraz wartości strumieni pierwiastków na początku i po zakończeniu procesu wzrostu serii próbek kropek kwantowych o różnych koncentracjach domieszki niklu.



Rysunek 7.3: Widma odbicia od próbki będącej buforem CdTe ($3 \mu\text{m}$) i ZnTe ($0,5 \mu\text{m}$) przed oraz po wyhodowaniu na nim kropek kwantowych CdTe domieszkowanych niklem. Pomiar wykonany w temperaturze pokojowej. Szczegółowe parametry wzrostu przedstawia tabela 9.1.

tła białego od jej powierzchni w temperaturze pokojowej. Wynik zestawiono z analogicznym rezultatem otrzymanym dla bufora, na którym hodowano tę właśnie strukturę. Zmierzone widma porównano na rys. 7.3. Główna różnica pomiędzy nimi przejawiała się w gęstości interferencji. Potwierdzało to fakt wytworzenia struktury na powierzchni bufora, jednak by przekonać się o jakości samych nanostruktur należało przeprowadzić pomiary optyczne w temperaturach kriogenicznych.



Rysunek 7.4: **Porównanie próbek domieszkowanych niklem.** a) Widma mikroftoluminescencji serii próbek z kropkami CdTe w różnym stopniu domieszkowanych jonem Ni oraz b) obrazy RHEED każdej z próbek zmierzone na koniec procesu wzrostu.

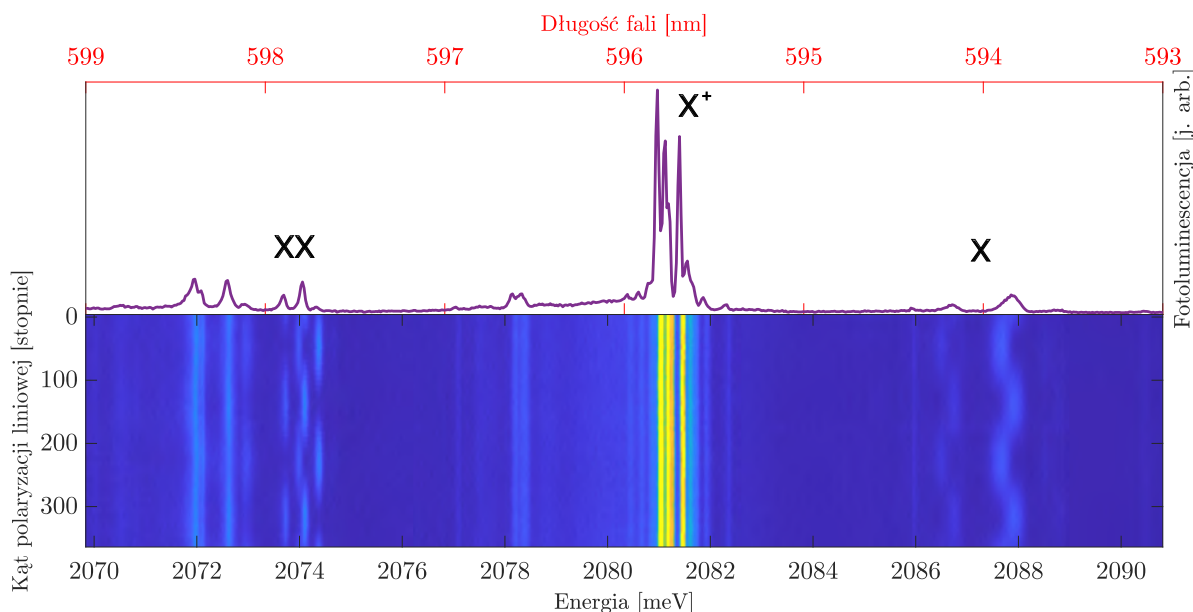
Na rys. 7.4a przedstawiono zestawienie widm mikroftoluminescencji serii próbek z kropkami kwantowymi CdTe zawierającymi nikiel. Eksperyment ten przeprowadzano w temperaturze 10 K. Po porównaniu sygnału optycznego pochodzącego od nanostruktur, można zauważyć korelację wiążącą intensywność świecenia z zawartością jonów magnetycznych. Niższa wartość temperatury źródła w trakcie procesu wzrostu przekładała się na niższy stopień domieszkowania i zarazem wyższą intensywność sygnału optycznego od struktury. Mogło to wynikać z obecności przejść bezpromienistych na centrach domieszkowych, ale jakość krystaliczna wierzchnich warstw próbek również nie pozostawała bez znaczenia. Jednak mimo, że próbka charakteryzująca się najwyższą koncentracją jonów magnetycznych wykazywała bardzo niską intensywność świecenia, nie była to wartość zerowa, a struktura nadal kwalifikowała się do dalszych pomiarów optycznych.

Podobne wnioski można było wyciągnąć już na podstawie obrazów RHEED wykonanych po zakończeniu procesu wzrostu, które przedstawiono na rys. 7.4b-e. Dla próbki o najniższej koncentracji niklu, który był podgrzany do 1100°C , linie powstałe wskutek dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów, były bardzo wyraźne. Wraz ze wzrostem temperatury źródła Ni, linie na obrazie RHEED coraz bardziej traciły na intensywności. Ponadto w przypadku najwyższego stopnia zdomieszkowania nanostruktur można było wyciągnąć wniosek, że po zakończeniu procesu wzrostu powierzchnia próbki pozostała chropowata i trójwymiarowa. Zatem wyższa zawartość niklu w kropkach kwantowych pogarszała jakość krystaliczną próbki. Do dalszych badań wybrano próbkę UW1000, ze względu na dobrą intensywność fotoluminescencji przy wysokim stopniu zdomieszkowania, przekładającym się na większą szansę znalezienia pojedynczego jonu w kropce kwantowej.

7.3 Pojedynczy jon Ni^{2+} w kropce kwantowej CdTe

Badania magnetoptyczne prowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego z rys. 3.4. Na wykresie 7.5 przedstawiono zależność widma od kąta polaryzacji liniowej dla pierwszej odkrytej kropki kwantowej z domieszką niklu. Zaobserwowano bardzo intensywny trion dodatni, który posiadał wiele składowych, w przeciwieństwie do niemagnetycznych kropek kwantowych, w przypadku których trion jest obserwowany jako pojedyncza linia spektralna. Z kolei ekscyton neutralny oraz biekscyton były spolaryzowane liniowo w stopniu całkowitym, czyli tak jak w przypadku kropek niemagnetycznych. Dodatkowo ich linie posiadały swoje kopie przesunięte na skali energii odpowiednio o $1,15\text{ meV}$ dla X oraz o $0,36\text{ meV}$ w przypadku XX.

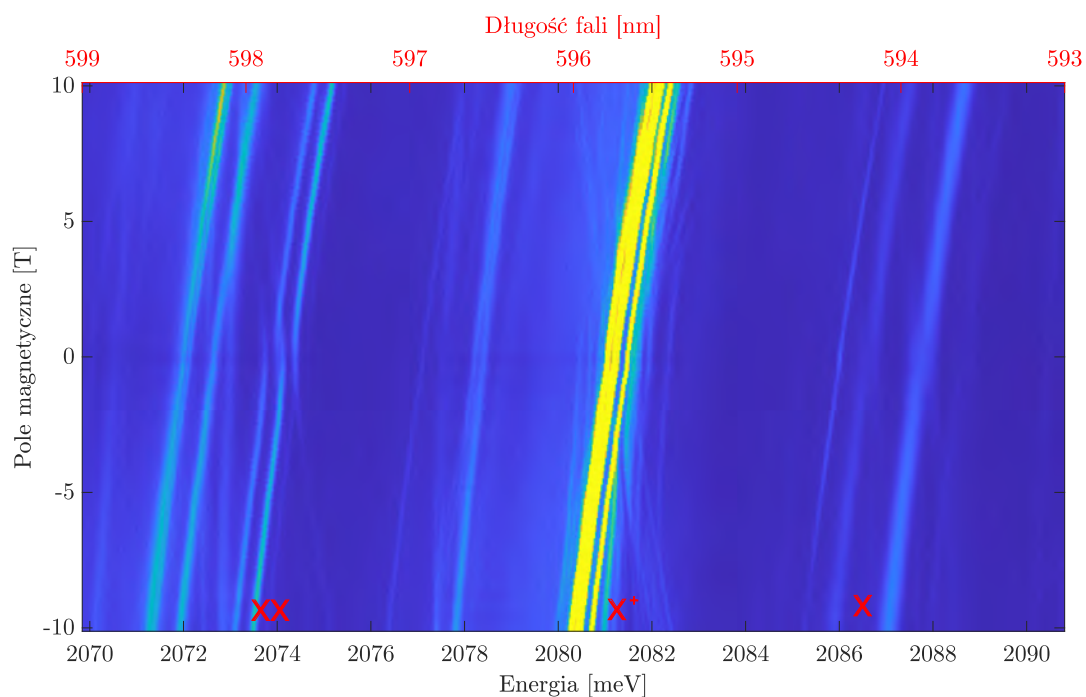
Na rys. 7.6 przedstawiono mapę zależności widma mikrofotoluminescencji od pola magnetycznego. Linie ekscytonu neutralnego i biekscytonu charakteryzowały się występowaniem anticrossingu jedynie w zerowym polu magnetycznym, podobnie jak w przypadku zwyczajnej kropki kwantowej niezawierającej żadnej domieszki magnetycznej. Jednak trion dodatni okazał się mieć nieoczywistą strukturę z wieloma anticrossingami. Ze względu na wysoką intensywność tego kompleksu ekscytonowego, liczbę składowych oraz wąskość linii, zdecydowano się wykonać pomiar X^+ z największą dostępną rozdzielczo-



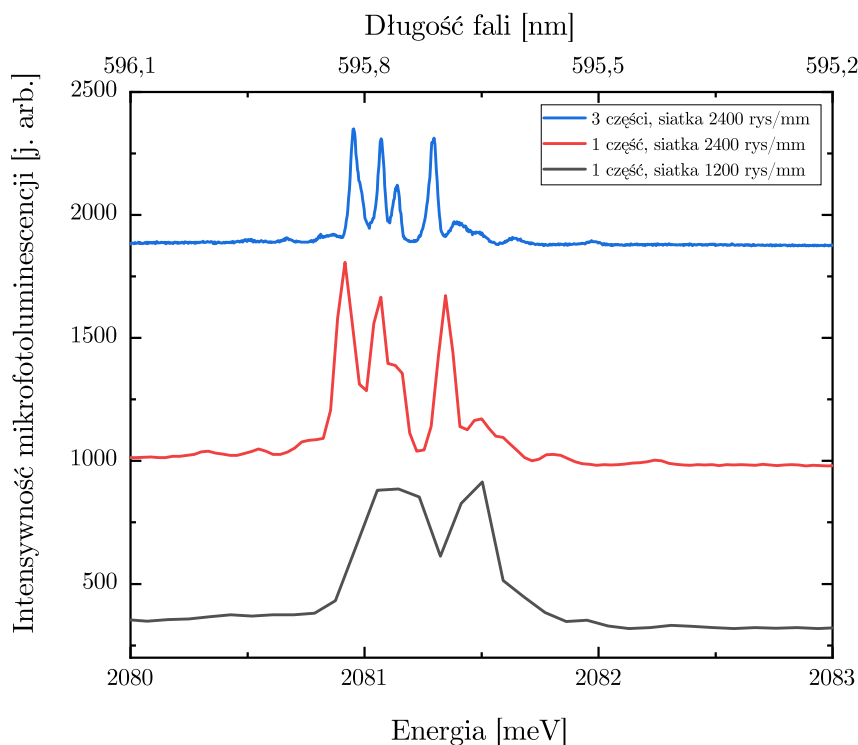
Rysunek 7.5: **Anizotropia pierwszej odkrytej kropki kwantowej z domieszką niklu.** Mapa zależności widma nanostruktury od kąta polaryzacji liniowej. Widać podwójne linie bieksytonu i ekscytonu neutralnego, wykazujące pełne i komplementarne spolaryzowanie. Trion dodatni składał się z wielu linii, których intensywność nie zależała od kąta polaryzacji.

ścią, jaką umożliwił potrójny monochromator trivista opisany w rozdziale 3. Wynik pomiaru przedstawiono na rys. 7.8. Wysoka rozdzielczość była kluczowa dla przeprowadzanych eksperymentów, co zobrazowano na rys. 7.7, na którym porównano widma X^+ badanej kropki kwantowej zmierzone z wykorzystaniem różnych siatek dyfrakcyjnych i z różną liczbą monochromatorów.

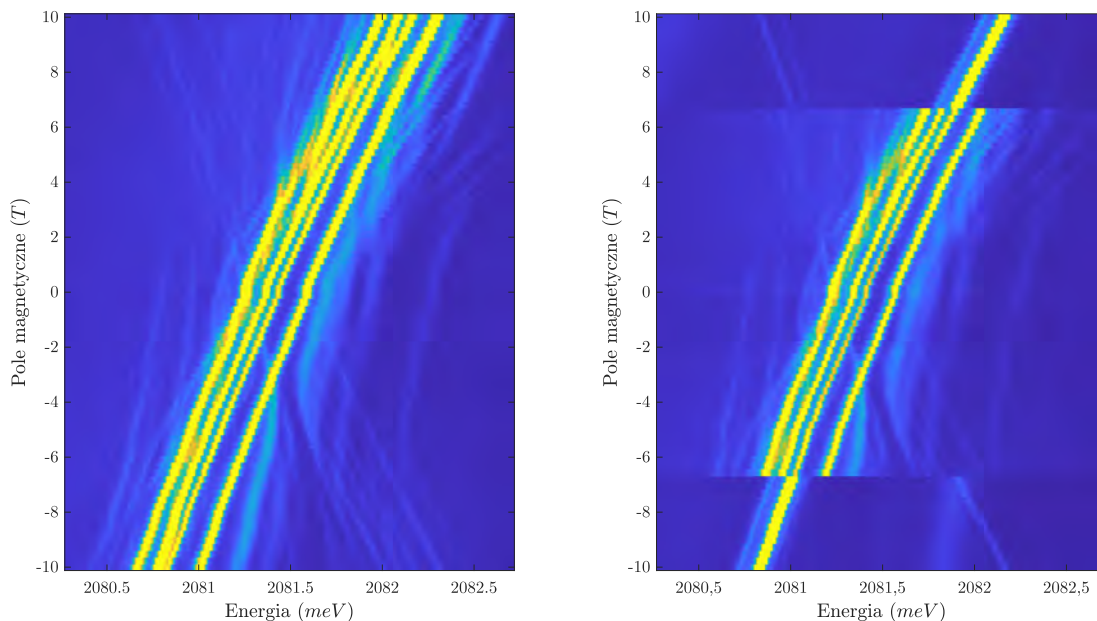
Pomiar wykonany w najwyższej dostępnej rozdzielczości wykazał obecność wyjątkowo wielu linii spektralnych, których dokładna liczba była trudna do ustalenia m. in. ze względu na skomplikowany charakter widma, który niewątpliwie wynikał z obecności domieszki magnetycznej wewnątrz kropki kwantowej. Zdecydowano się powtórzyć pomiar, zmieniając jedynie moc lasera pobudzającego. Spodziewano się zaobserwować zmianę względnej intensywności poszczególnych linii wynikającą ze zmiany obsadzeń stanów kwantowych poprzez dostarczanie większej ilości energii do układu. Jednak w trakcie przeprowadzania eksperymentu z trzykrotnie większą mocą pobudzania, po pewnym czasie widmo próbki uległo diametralnej zmianie, którą można zauważyć na rys. 7.8. Proces, który miał miejsce nie był odwracalny, kropka kwantowa pozostawała w zmienionym stanie pomimo zmniejszenia mocy lasera, a nawet



Rysunek 7.6: **Pierwsza odkryta kropka kwantowa z domieszką niklu. Mapa magnetofotoluminescencji.** Anticrossingi na X oraz XX zaobserwowano wyłącznie w zerowym polu magnetycznym. Z kolei X^+ okazał się posiadać bardziej skomplikowaną strukturę z wieloma składowymi, ulegającym rozszczepieniu w obecności pola magnetycznego.



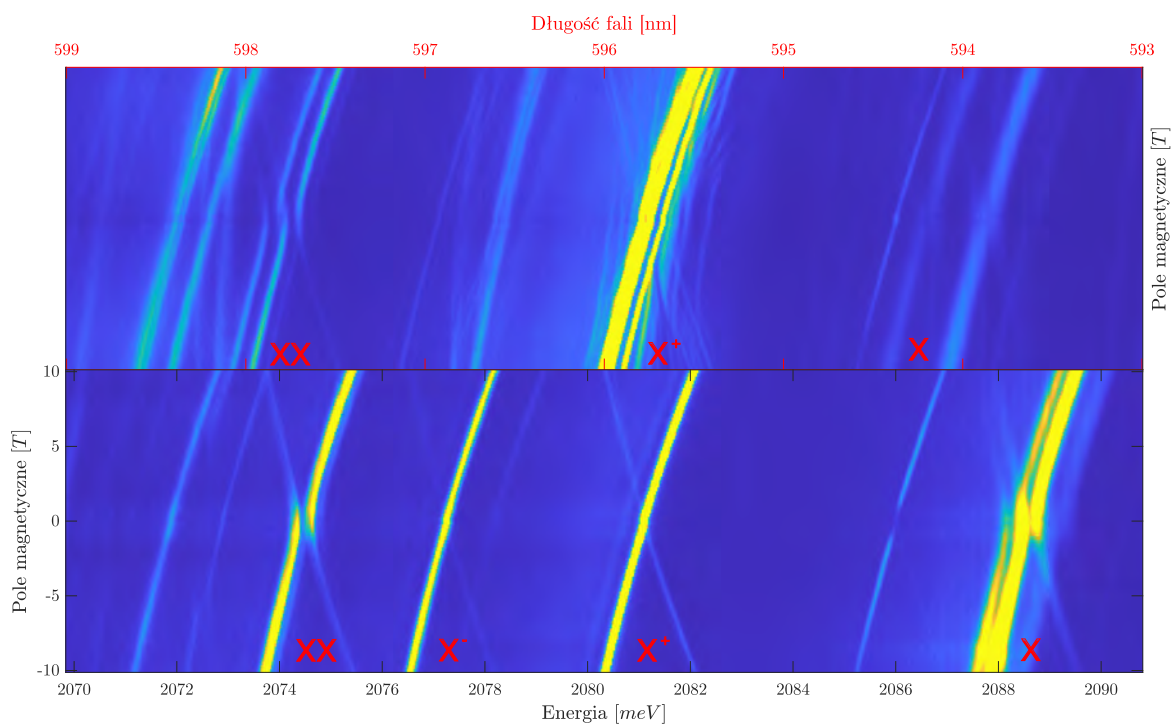
Rysunek 7.7: **Znaczenie wysokiej rozdzielczości w pomiarach kropek kwantowych.** Porównanie widm mikroftoluminescencji trionu dodatniego kropki kwantowej z rys. 7.5. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 1,6 K przy użyciu potrójnego monochromatora trivista, który pozwala wykorzystać jedną swoją część, dwie lub trzy. Dwa widma zmierzono z wykorzystaniem jedynie jego pierwszej części i dwóch różnych siatek: 1200 rys/mm oraz 2400 rys/mm. Trzeci pomiar przeprowadzono przy pełnej dostępnej rozdzielczości, czyli przy użyciu wszystkich części trivisty i najgęstszych dostępnych siatek.



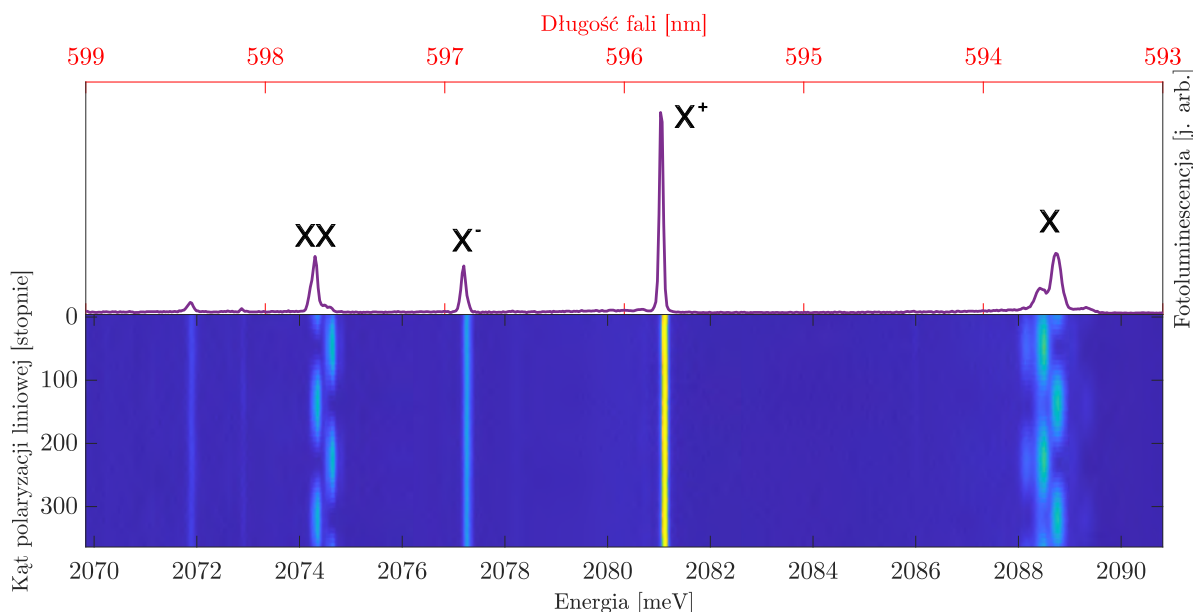
Rysunek 7.8: **Trion dodatni kropki kwantowej z domieszką niklu.** W trakcie wykonywania skanu w polu magnetycznym dla wyższej mocy pobudzenia lasera nastąpiła spontaniczna zmiana stanu ładunkowego jonu.

po pozostawieniu układu pomiarowego na całą noc przy braku pobudzenia i w temperaturze 1,7 K.

Zaobserwowana zmiana nie dotyczyła jedynie trionu dodatniego badanej kropki kwantowej, ale całego widma. Na rys. 7.9 przedstawiono porównanie map mikrofotoluminescencji zmierzonych w funkcji pola magnetycznego zmierzonych przed i po momencie przeładowania. Najważniejsze zmiany, jakie można było zaobserwować, to zmniejszenie liczby linii trionu dodatniego i pojawienie się trionu ujemnego. Dodatkowo zmniejszyła się liczba linii obserwowanych na biekscytynie, dzięki czemu zarówno XX jak i X^+ i X^- wyglądały, jak gdyby pochodziły ze zwykłej kropki kwantowej niezawierającej domieszek. Ekscyton neutralny natomiast zmienił położenie na skali energii o 0,81 meV (blueshift). Oprócz tego nadal charakteryzował się anticrossingiem jedynie w zerowym polu magnetycznym oraz występowaniem sąsiednim zestawem linii, oddalonym od siebie o stałą wartość, która zmniejszyła się do 0,34 meV. Na rys. 7.10 przedstawiono pomiar w funkcji kąta polaryzacji liniowej, który pozwolił potwierdzić identyfikację kompleksów ekscytonowych oraz liczbę linii obserwowanych na X oraz XX i odczytać ich położenie na skali energii.



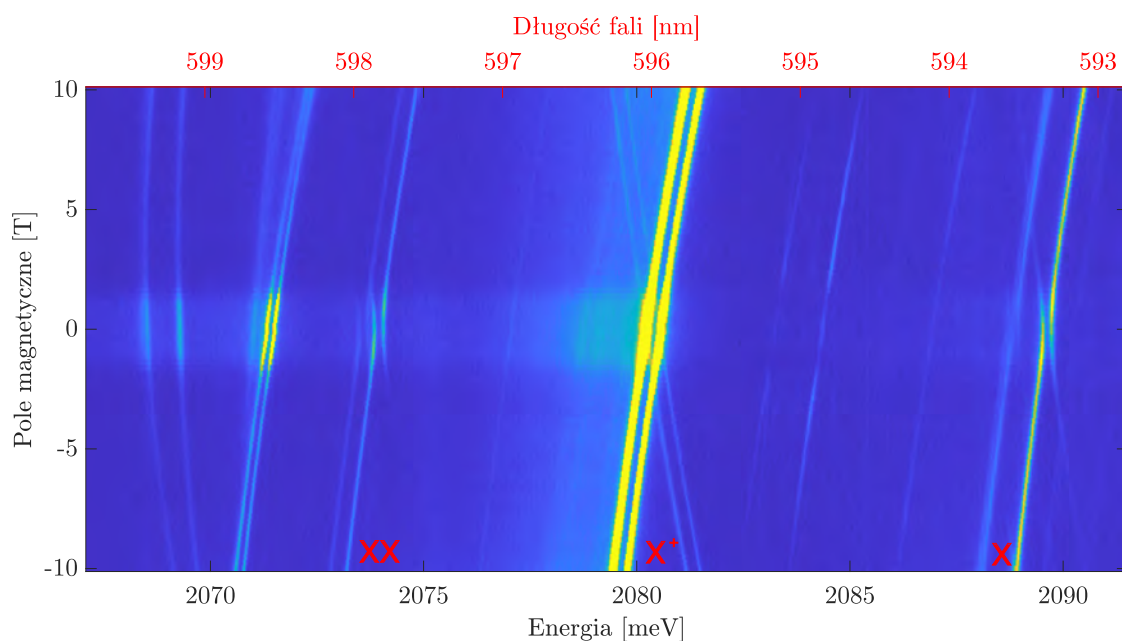
Rysunek 7.9: **Zmiana stanu ładunkowego: przed i po.** Mapa mikrofotoluminescencji kropki kwantowej z domieszką niklu w funkcji pola magnetycznego na początku wykonywania pomiarów i po przemianie, która nastąpiła w trakcie pobudzenia laserem o trzykrotnie większej mocy.



Rysunek 7.10: **Anizotropia kropki kwantowej po zmianie stanu ładunkowego.** Pomiar zależności intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Wynik zarejestrowano po przemianie, która nastąpiła w trakcie pobudzenia laserem o trzykrotnie większej mocy.

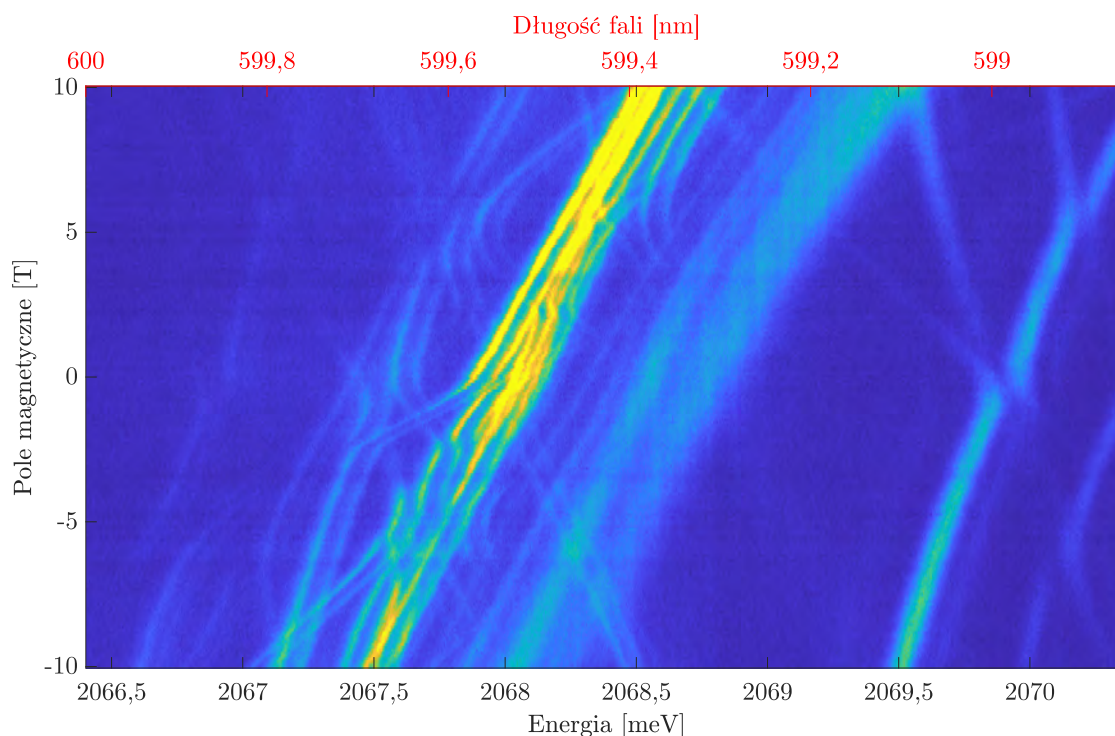
Znacząca większość badanych kropek kwantowych domieszkowanych nikiem charakteryzowała się występowaniem dodatkowej kopii linii każdego z kompleksów ekscytonowych, przesuniętej jedynie na skali energii. Przykładowa mapa magnetofotoluminescencji została przedstawiona na rys. 7.11. Taka kropka kwantowa, charakteryzująca się rozszczepionymi trionami bez obecności pola magnetycznego, mogłaby zawierać w sobie domieszkę magnetyczną. Jednak podczas pomiarów w funkcji pola magnetycznego okazywało się, że linie poddają się głównie działaniu efektu Zeemana, bez występowania dodatkowych rozszczepień i anticrossingów. Takie zjawisko, podobnie jak w przypadku kropki z wanadem z rysunku 6.12, wynikało z obecności jonu magnetycznego o fluktuującym ładunku nie wewnątrz badanej nanostruktury, a w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Ze względu na liczbę znalezionych kropek kwantowych, charakteryzujących się takim właśnie widmem, można wysnuć wniosek, że atom niklu skuteczniej wbudowywał się w barierę ZnTe, niż w kropki kwantowe CdTe.

Zdarzało się jednak, że nikiel wbudowywał się zarówno w kropkę kwantową, powodując rozszczepienia w polu magnetycznym, jak i w barierę w jej bezpośrednim otoczeniu, generując podwojenie linii i ich przesunięcie względem siebie na skali energii. Przykład takiego zachowania przedstawiono na



Rysunek 7.11: **Jon magnetyczny w sąsiedztwie kropki kwantowej.** Domieszka magnetyczna o fluktuującym stanie ładunkowym, znajdująca się w bezpośrednim otoczeniu nanostruktury, wbudowana w barierę ZnTe, powodowała występowanie dodatkowej kopii linii ekscytonowych, przesuniętych na skali energii względem siebie. Pozostałe cechy linii spektralnych były takie, jak te opisane w rozdziale 5, charakterystyczne dla zwykłych pojedynczych kropek kwantowych.

rys. 7.12.



Rysunek 7.12: **Nikiel wewnątrz kropki kwantowej CdTe oraz w barierze ZnTe w bezpośrednim otoczeniu badanej nanostruktury.** Mapa mikrofotoluminescencji trionu dodatniego w funkcji pola magnetycznego. Wszystkie linie biorące udział w antycrossingach i rozszczepieniach, występowały w dwóch kopiach przesuniętych względem siebie na skali energii o 0,087 meV. Pomiar wykonano w największej dostępnej rozdzielczości spektrometru trivista.

Stopień skomplikowania obserwowanych widm, których przykłady przedstawiono na rys. 7.6 i 7.12, uniemożliwiał wskazanie dokładnej liczby linii spektralnych. Dodatkowo antycrossingi w niezerowym polu magnetycznym obserwowano każdorazowo wyłącznie dla trionów dodatnich, które charakteryzowały się jednocześnie bardzo wysoką intensywnością. Ekscytony neutralne pochodzące od tych samych kropek kwantowych, wykazywały znaczne poszerzenie linii i bardzo małą intensywność, a w niektórych przypadkach wcale nie były obecne na widmie. Kiedy były możliwe do zaobserwowania, nie ulegały dodatkowym rozszczepieniom związanym z obecnością domieszki magnetycznej, a antycrossing w zerowym polu magnetycznym był jedynym, jaki występował w ich przypadku. Wymienione efekty bardzo utrudniały dopasowanie modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych.

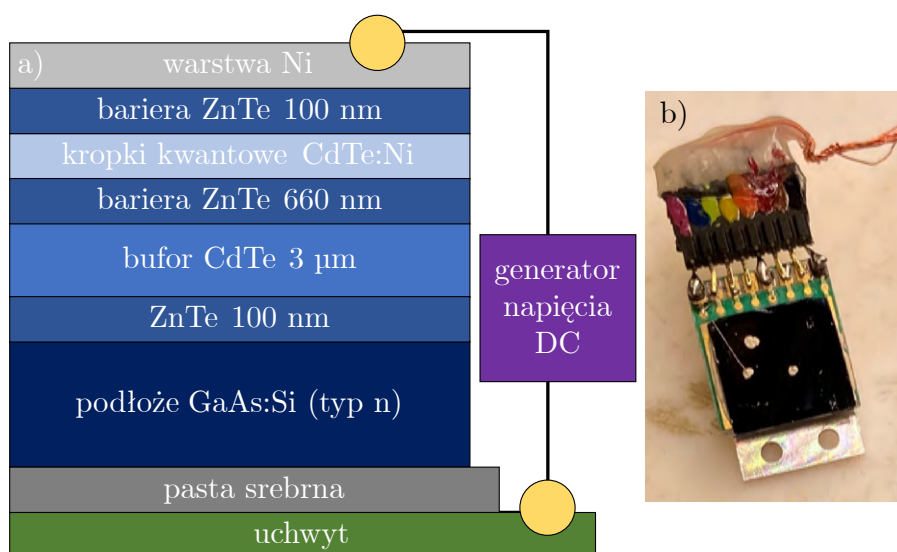
W badanych strukturach obserwowano liczne zjawiska związane z samodzielną zmianą stanu ładunkowego domieszki magnetycznej znajdującej się w kropce kwantowej CdTe (rys. 7.8) oraz w barierze ZnTe (rys. 7.11). W obu przypadkach skutkowało to modyfikacją widm mikrofotoluminescencji, istotnie komplikując proces dogłębnej analizy danych. Gdyby jednak udało się przejąć kontrolę nad spontanicznymi przeładowaniami w próbce, być może możliwy byłby dostęp do większej ilości informacji na temat badanego systemu solotronicznego. W celu zweryfikowania tej hipotezy, wykonano pomiary magnetooptyczne, przykładając jednocześnie napięcie elektryczne do próbki.

7.4 Zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej z jonem magnetycznym

Pierwszym krokiem w kierunku przykładania napięcia do próbki z kropkami kwantowymi, było wykonanie kontaktów elektrycznych. Do tego eksperymentu wybrano próbkę UW1002. Struktura została wyhodowana na podłożu przewodzącym, zatem przyklejenie jej do odpowiedniego chwytu za pomocą pasty srebrnej stanowiło naturalne rozwiązanie tworzące kontakt elektryczny na spodzie próbki. Jednak sposób utworzenia górnej elektrody nie był tak oczywisty. Konieczne było nałożenie na powierzchnię próbki warstwy przewodzącej, która jednocześnie nie będzie blokowała sygnału optycznego. Zdecydowano się na napylenie cienkiej warstwy metalu wewnątrz MBE. Wybór padł na nikiel, który znajdował się już w źródle, a jego kalibracja była dobrze znana.

Z gotowej próbki wycięto kwadrat o boku 9 mm i umieszczono w komorze wzrostu. Podłoże było utrzymywane w temperaturze pokojowej, jedynym rozgrzanym elementem była komórka efuzyjna z niklem, której temperatura wynosiła 1400°C. W takich warunkach na powierzchni struktury osadzała się amorficzna warstwa metaliczna. Jej grubość modyfikowano poprzez zmianę czasu ekspozycji próbki na działanie strumienia pierwiastka. Na potrzeby przeprowadzanego eksperymentu zastosowano 12 nm warstwę metalu. Szczegółowa procedura ustalania odpowiedniej grubości niklu zostanie opisana w rozdziale 8.2.

Warstwa metaliczna na powierzchni próbki pozwalała na skuteczne podłączenie kontaktów elektrycznych. W tym celu wykorzystano cienkie złote druty, które przymocowano do uchwytu za pomocą bondera, którego obsługą zajmo-



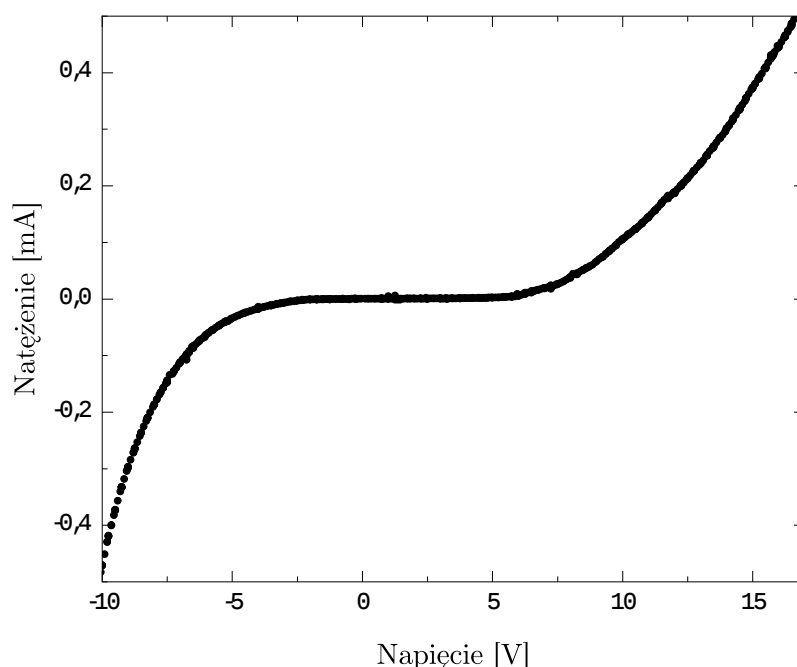
Rysunek 7.13: **Próbka z epitaksjalnymi kropkami kwantowymi po podłączeniu kontaktów elektrycznych.** a) Schemat badanej struktury. Cienka, 12 nm warstwa metalicznego niklu na powierzchni jako górna elektroda. Przewodzące podłoże i pasta srebrna jako kontakt dolny. b) Zdjęcie próbki zamontowanej na uchwycie tuż przed umieszczeniem w kriostacie.

wała się mgr Zuzanna Ogorzałek, której serdecznie dziękuję za pomoc. Próba przymocowania bonderem drugiego końca drutu do metalizowanej powierzchni próbki rzadko kończyła się powodzeniem, dlatego wspomagano wytworzenie kontaktu elektrycznego poprzez użycie niewielkiej ilości pasty srebrnej łączącej złoto z niklem. Szczegółowy schemat oraz zdjęcie próbki przedstawiono na rys. 7.13.

Wytworzenie na powierzchni struktury kontaktów elektrycznych w postaci wypukłej uniemożliwiało zastosowanie imersyjnego obiektywu mikroskopowego z rys. 3.3. W zamian wykorzystano umieszczaną w kriostacie soczewkę asferyczną o ogniskowej 4,03 mm i aperturze numerycznej 0,64. Położenie próbki względem soczewki modyfikowano za pomocą przesuwów piezoelektrycznych firmy Attocube, umożliwiających precyzyjne skanowanie powierzchni badanej struktury. Jako źródło napięcia i miernik natężenia wykorzystywano Keithley Sourcemeter 2450.

Próbkę umieszczono w kriostacie i schłodzono do temperatury 1,7 K. Zmierzona wówczas zależność natężenia płynącego prądu od napięcia przykładanego do struktury została przedstawiona na rys. 7.14. Uzyskany wynik przypominał charakterystykę prądowo-napięciową diody, co potwierdziło funkcjonalność

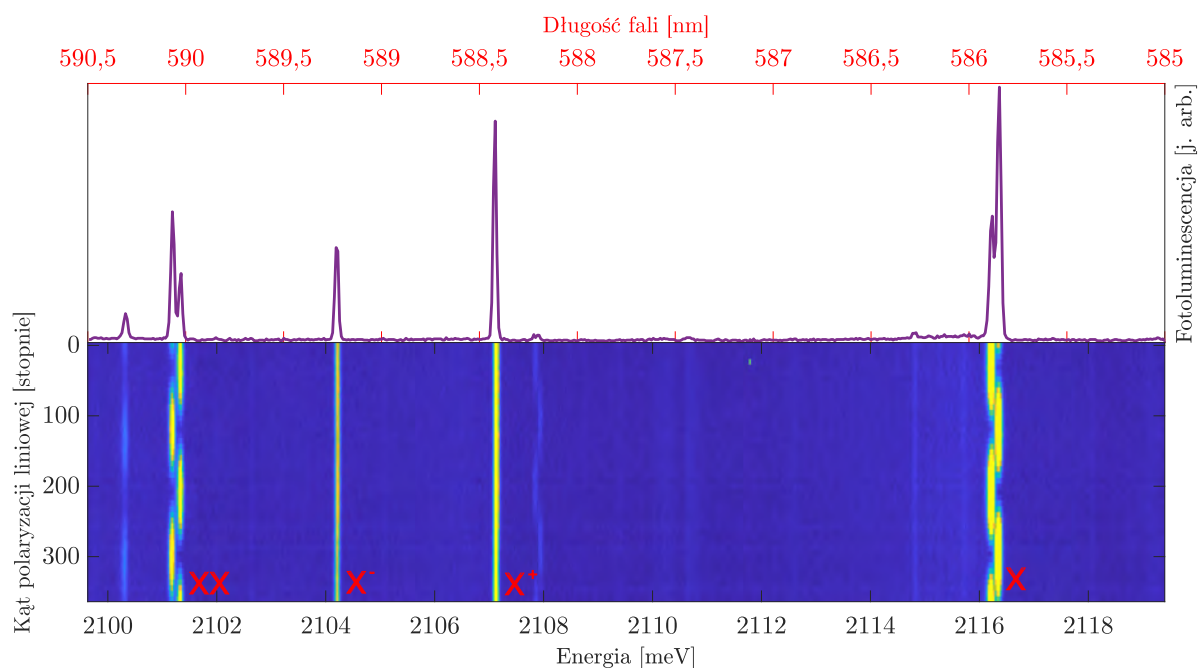
wytworzonych kontaktów elektrycznych.



Rysunek 7.14: **Charakterystyka prądowo-napięciowa badanej struktury z kropkami kwantowymi CdTe domieszkowanymi niklem.** Pomiar wykonano w temperaturze 1,7 K.

Kolejnym krokiem było przystąpienie do poszukiwań pojedynczych kropek kwantowych. Na początku zdecydowano się zbadać zwykłą, niedomieszkowaną nanostrukturę, by przekonać się, jak zmieni się jej widmo po przyłożeniu do próbki napięcia elektrycznego. Pomiar anizotropii, przedstawiony na rys. 7.15, pozwolił na uzyskanie pewności w kwestii identyfikacji poszczególnych kompleksów ekscytonowych. Następnie wykonano skan zależności intensywności fotoluminescencji od przykładanego napięcia. Otrzymany wynik przedstawiono na rys. 7.16.

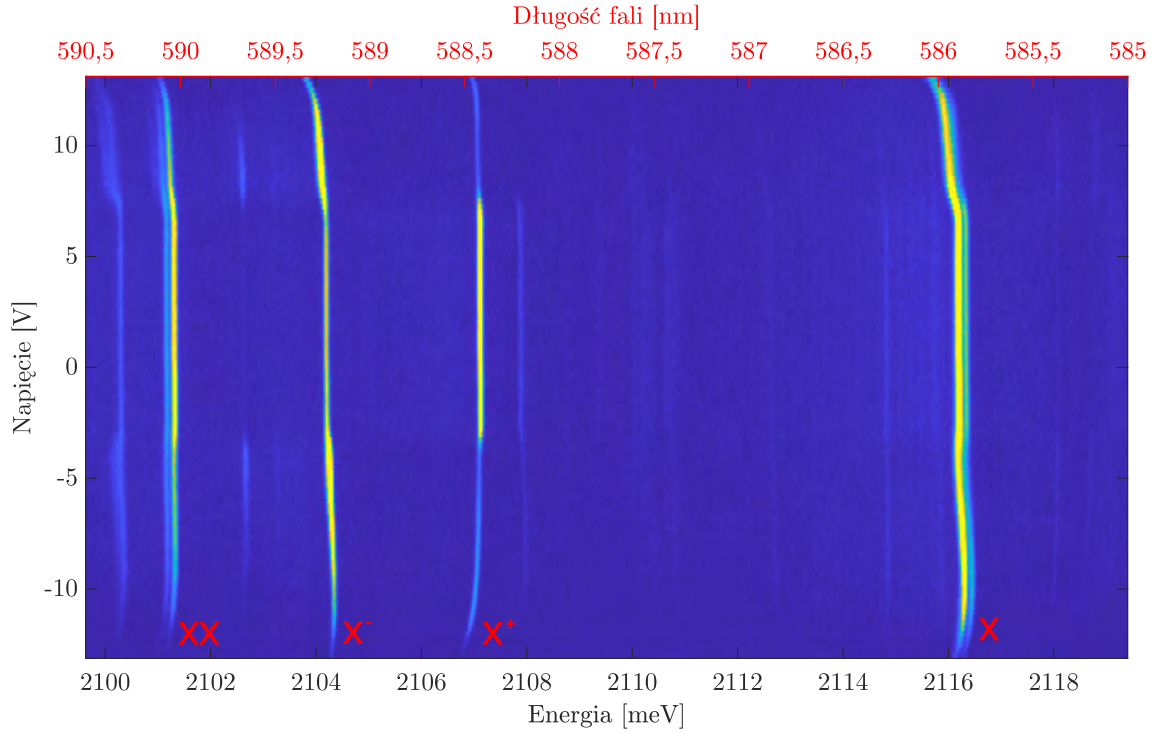
Pomiar fotoluminescencji w funkcji napięcia elektrycznego ujawnił dwukrotną zmianę stanu ładunkowego kropki kwantowej, objawiającą się każdorazowo zmianą intensywności trionu dodatniego względem ujemnego. Miało to miejsce dla -3 V i 7,5 V, co można zauważyć na rys. 7.16. Bez obecności napięcia X^+ był bardziej intensywny, niż X^- . Taki stan nazwijmy reżimem dodatnim. W przypadku przyłożenia napięć poniżej -3 V i 7,25 V trion dodatni znacz-



Rysunek 7.15: **Anizotropia pojedynczej kropki kwantowej bez domieszki magnetycznej.** Pomiar zależności intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Eksperymentalne potwierdzenie identyfikacji linii poszczególnych kompleksów ekscytonowych.

7.4. Zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej z jonem magnetycznym

nie tracił intensywność, w przeciwieństwie do trionu ujemnego, który stawał się najintensywniejszą linią na widmie, a zakresy te nazwijmy reżimem ujemnym. Nie zaobserwowano histerezy pomiarów prowadzonych w funkcji napięcia, mimo to dla porządku wykonywano je każdorazowo w kierunku od wartości ujemnych do dodatnich.

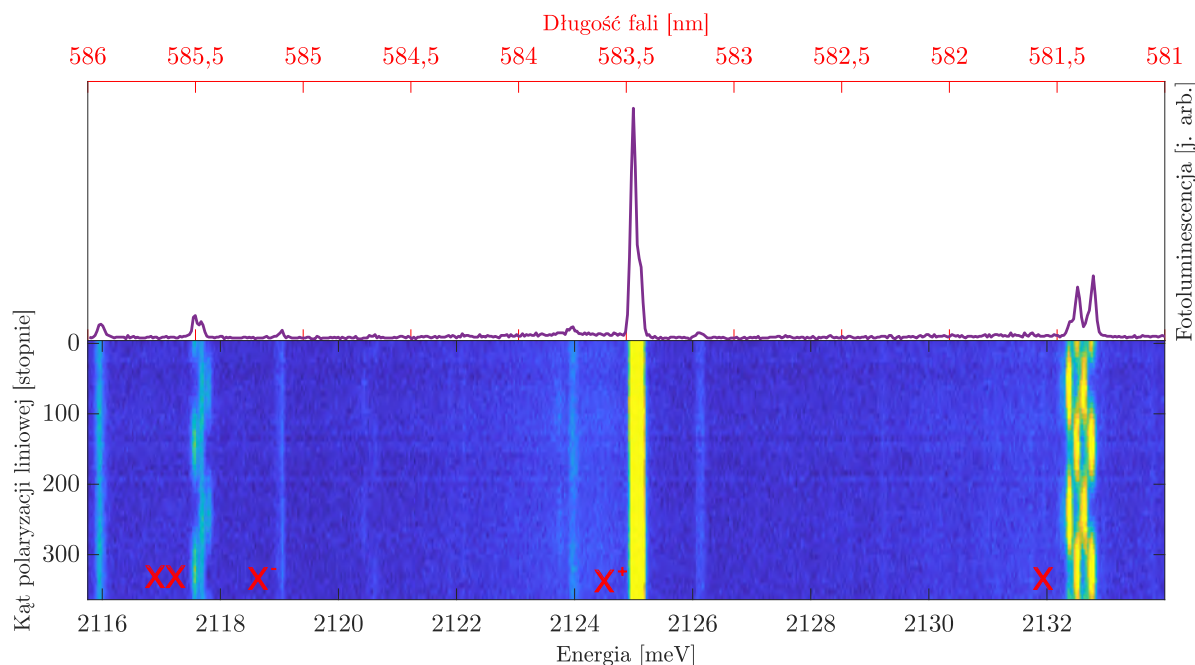


Rysunek 7.16: **Pomiar elektryczny kropki kwantowej bez domieszki magnetycznej.** Skan intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji napięcia pomiędzy kontaktami obecnymi na próbce. Napięcie przykładano od -13 V do 13 V z krokiem co 0,25 V. Widoczna zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej dla -3 V oraz 7,25 V.

Na rys. 7.16 w reżimie ujemnym można zauważyć redshift linii widmowych związany z efektem Starka. Maksymalne obserwowane przesunięcie dla badanej kropki wynosiło 0,46 meV. Wraz ze zwiększaniem przykładanego napięcia, obserwowane piki stawały się coraz bardziej poszerzone. Z kolei w reżimie dodatnim linie spektralne nie zmieniały swojej szerokości połówkowej ani położenia na skali energii.

Eksperyment ten potwierdził skuteczność procesu przykładania napięcia do próbki, a także wykazał możliwość kontrolowania stanu ładunkowego pojedynczej kropki kwantowej. Kolejnym krokiem było znalezienie nanostruktury

domieszkowanej niklem, by poddać ją działaniu napięcia i spróbować w ten sposób kontrolować jej stan ładunkowy. W ograniczonym czasie przeznaczonym na ten eksperyment nie udało się znaleźć kropki kwantowej z Ni^{2+} wewnątrz CdTe, jednak zaobserwowano kilkakrotnie sytuację, w której jon magnetyczny wbudowany w barierę ZnTe oddziaływał z badaną nanostrukturą. W takim przypadku występowało opisywane już wcześniej zwielenokrotnienie liczby linii spektralnych, przesuniętych względem siebie na skali energii. Na rys. 7.17) przedstawiono wynik pomiaru zależności intensywności mikrofotoluminescencji od kąta polaryzacji liniowej dla kropki kwantowej oddziałującej z Ni^{2+} znajdującym się w jej otoczeniu.

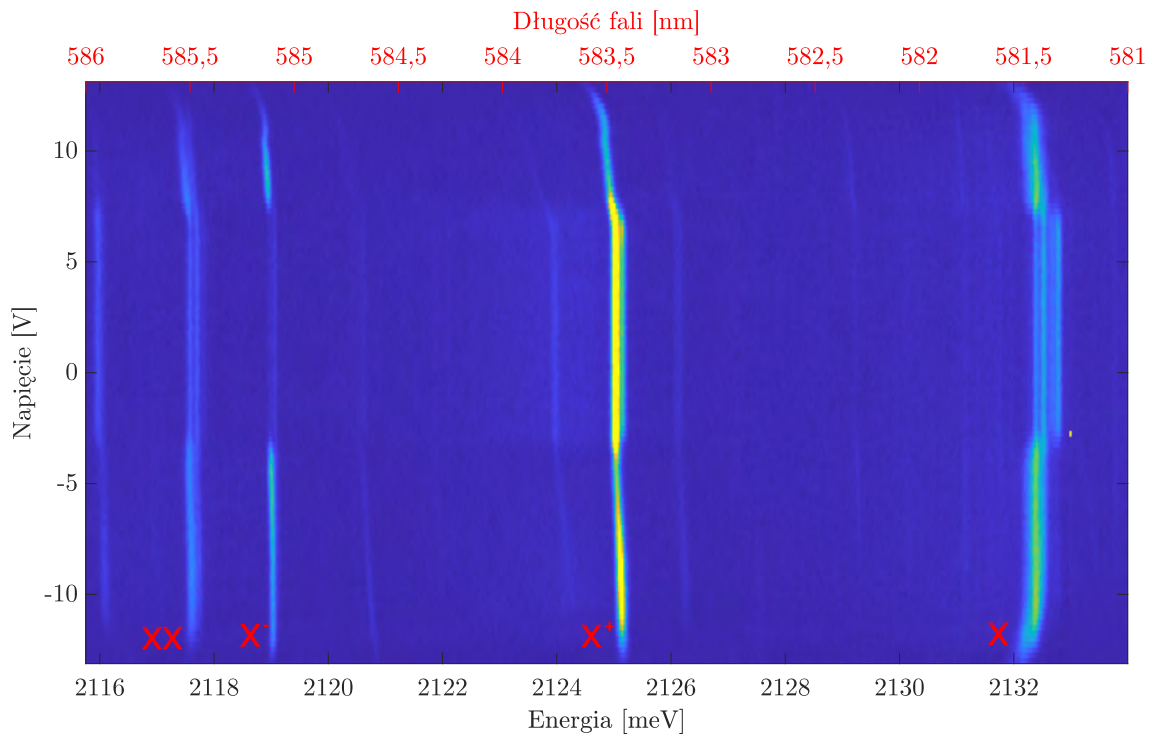


Rysunek 7.17: **Anizotropia pojedynczej kropki kwantowej CdTe o podwojonych liniach.** Pomiar zależności intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Eksperymentalne potwierdzenie identyfikacji linii poszczególnych kompleksów ekscytonowych, w szczególności istnienie kopii każdej z nich, wynikające z obecności domieszki niklu o fluktuującym stanie ładunkowym w bezpośrednim otoczeniu kropki kwantowej w barierze ZnTe.

Po przyłożeniu napięcia elektrycznego do kropki kwantowej z rys. 7.17, zaobserwowano podobne efekty, jak w przypadku analogicznego badania przeprowadzonego dla zwykłej kropki kwantowej. Wynik pomiaru przedstawiono na rys. 7.18. Stwierdzono obecność reżimu dodatniego w zakresie od -3 V do

7,25 V i reżimu ujemnego dla pozostałych wartości. W wysokich napięciach zaobserwowano poszerzenie linii i redshift sięgający do 0,46 meV. Jednak nie były to wszystkie efekty, które można było dostrzec w wynikach pomiarowych.

Jedną z najważniejszych cech widocznych na rys. 7.18 była zmiana liczby obserwowanych linii w reżimie dodatnim i ujemnym. Dla napięć poniżej -3 V i powyżej 7,25 V obserwowano mniej linii, niż w zakresie pomiędzy tymi wartościami. Efekt ten był najwyraźniejszy w przypadku ekscytynu neutralnego, który w reżimie dodatnim miał cztery składowe, natomiast w reżimie ujemnym obserwowano jedną, ale za to poszerzoną linię.



Rysunek 7.18: **Pomiar elektryczny kropki kwantowej CdTe z fluktuującym ładunkiem domieszki niklu w barierze.** Pomiar intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji napięcia przykładanego pomiędzy kontaktami obecnymi na próbce. Widoczna zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej dla -3 V oraz 7,25 V. Dla napięć pomiędzy tymi wartościami rejestrowano podwójne linie kompleksów ekscytonowych, natomiast dla napięć z pozostałych zakresów pomiarowych obserwowano linie pojedyncze.

Okazało się zatem, że przykładając napięcie do próbki, można było stabilizować fluktuujący wcześniej stan ładunkowy jonu magnetycznego wbudowanego w barierę ZnTe. Dzięki temu można było zredukować liczbę obserwo-

wanych linii i otrzymać mniej skomplikowane dane eksperymentalne. Za taki przywilej płacono się jednak rozdzielczością, gdyż po przejściu w reżim ujemny zmniejszyła się liczba linii, za to wzrosła ich szerokość połówkowa. Niemniej jednak pomiary optyczne z jednoczesnym przykładaniem napięcia do próbki okazały się przydatnym narzędziem, pozwalającym na kontrolę stanu ładunkowego kropki kwantowej.

7.5 Podsumowanie

Wyniki omówione w niniejszym rozdziale dotyczyły epitaksjalnych kropek kwantowych CdTe domieszkowanych jonami niklu, które jako system solotroniczny były badane po raz pierwszy. Z sukcesem wytworzono cztery próbki różniące się koncentracją domieszki magnetycznej. Wszystkie z nich wykazywały sygnał fotoluminescencji i umożliwiały przeprowadzenie na nich szczegółowych badań optycznych.

Najważniejszym wynikiem było zarejestrowanie pierwszych kropek kwantowych zawierających domieszkę niklu w swoim wnętrzu. Charakteryzowały się trionami dodatnimi o bardzo dużej intensywności i skomplikowanej strukturze składającej się z wielu linii, które w obecności pola magnetycznego wykazywały liczne rozszczepienia i anticrossingi. Pozostałe kompleksy ekscytonowe były zwykle mało intensywne. Ekscyton neutralny i biekscyton były całkowicie spolaryzowane liniowo i wykazywały jedynie anticrossing w zerowym polu magnetycznym, posiadały jednak linie poszerzone i podwojone elektrostatycznie.

Zaobserwowano oddziaływanie pojedynczych kropek kwantowych z jodem niklu wbudowanym zarówno w samą nanostrukturę CdTe (rys. 7.6), jak i w barierę ZnTe (rys. 7.17), a także jednoczesne współistnienie obu tych scenariuszy (rys. 7.12). Poziom skomplikowania widm uniemożliwił dopasowanie modelu teoretycznego. W celu osiągnięcia pełnego zrozumienia badanego układu solotronicznego konieczne są dodatkowe badania.

W badanych próbkach częstym zjawiskiem była fluktuacja ładunku elektrycznego domieszek magnetycznych wbudowanych w bezpośrednie otoczenie kropek kwantowych, przejawiająca się w występowaniu podwojonych linii spektralnych (rys. 7.17). Ponadto zaobserwowano przypadek samoistnej zmiany stanu kwantowego jonu znajdującego się wewnątrz kropki kwantowej (rys. 7.8). W celu przejścia kontroli nad tymi zjawiskami, opracowano metodę

podłączania kontaktów elektrycznych, by za pomocą napięcia przykładanego do próbki móc sterować zmianami stanów ładunkowych. To podejście umożliwiło kontrolowaną zmianę stanu naładowania kropek kwantowych, przejawiającą się np. we względnych intensywnościach linii X^+ oraz X^- . Ponadto w obecności odpowiednio wysokich napięć fluktuacja ładunku domieszki magnetycznej zanikała, pozwalając na obserwację kompleksów ekscytonowych z pojedynczymi liniami spektralnymi zamiast podwójnych (7.18).

Rozdział 8

Kontrola stanu ładunkowego kropki kwantowej CdSe z domieszką Fe²⁺

Opisane w poprzednich rozdziałach domieszki wanadu oraz niklu w kropkach kwantowych były badane po raz pierwszy. Niewiadomą było nie tylko to, czy metalom przejściowym uda się z sukcesem wbudować w nanostruktury. Wynik pomiarów magnetoluminescencji również był zagadką. Na potrzeby badań Ni opracowano metodę podłączania do próbki kontaktów elektrycznych, pozwalających na sterowanie stanem ładunkowym kropki kwantowej za pomocą zewnętrznego źródła napięcia. Jest to technika dość uniwersalna, możliwa do zastosowania w przypadku większości próbek epitaksjalnych. W szczególności można podjąć próbę manipulacji dobrze zbadanym systemem, w którym to zmiana stanu ładunkowego będzie główną niewiadomą.

Dalsza część pracy będzie dotyczyć dobrze zbadanej domieszki żelaza w selenkowych kropkach kwantowych.

Żelazo jest metalem przejściowym o liczbie atomowej 26, mieszczącym się w układzie okresowym w grupie ósmej w okresie czwartym. Było znane już w czasach antycznych. Jego odkrycie szacuje się na rok 3500 p. n. e., a nazwę łacińską *ferrum* można przetłumaczyć jako stanowczość, moc lub energię [42]. Żelazo jest najpopularniejszym metalem i wagowo czwartym w kolejności pierwiastkiem budującym skorupę ziemską. Wchodzi też w skład pozostałych planet skalistych oraz meteorytów.

8.1 Żelazo jako domieszka magnetyczna w CdSe

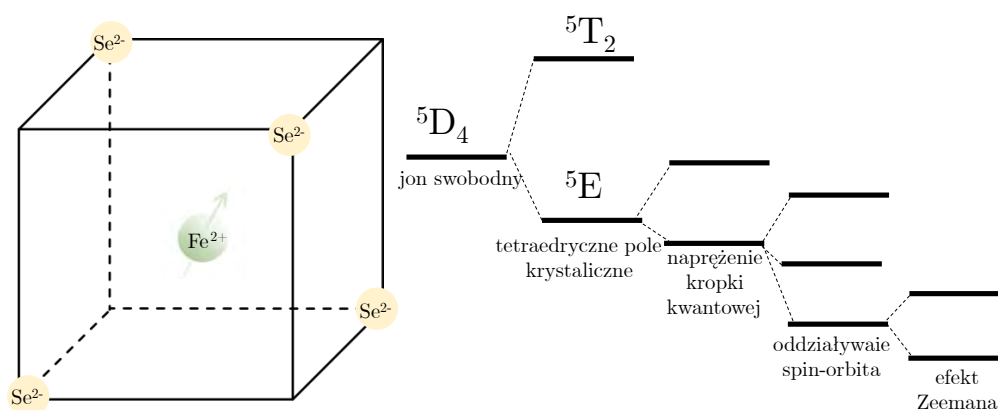
Jon Fe^{2+} wbudowywał się w sieć krystaliczną CdSe podstawiając kation kadmowy. Najbliższymi sąsiadami żelaza były wówczas aniony selenu rozmieszczone w symetrii tetraedrycznej, jak to przedstawiono na rys. 8.1. $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ jako półprzewodnik półmagnetyczny [54] wykazywał rozszczepienie linii ekscytacyjnej w obecności pola magnetycznego. Zaobserwowano anizotropię wynikającą z heksagonalnej symetrii sieci krystalicznej. Ponadto stwierdzono występowanie paramagnetyzmu Van Vlecka jonów żelaza w materiale, czyli zaobserwowanie momentu magnetycznego wymagało przyłożenia pola magnetycznego do próbki. Wynikało to z faktu, że w objętościowym CdSe stan podstawowy Fe^{2+} był niezdegenerowany [55] i posiadał zerowy rzut spinu.

Mimo to, selenek kadmu domieszkowany żelazem był w ciągu ostatnich lat obiektem licznych badań ze względu na swoje potencjalne zastosowanie jako fotokatoda w ogniwach fotowoltaicznych. W pracy [56] badano cienkie warstwy tego materiału nakładane na podłoże ITO (tlenek cynowo-indowy) poprzez zanurzenie w roztworze CdSO_4 , SeO_2 i FeSO_4 , na drodze reakcji elektrochemicznej. Uzyskiwano wówczas warstwy o grubości 0,8 - 1,1 μm .

Prowadzono także badania selenku kadmu domieszkowanego żelazem pod kątem potencjalnego zastosowania w spintronice. Zwrócono uwagę na ciekawe właściwości magnetyczne nanocząstek $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ otrzymywanych metodą hydrotermalną, w których zawartość żelaza wynosiła do 10% ($0 \leq x \leq 0,1$) [57]. Nanostruktury wykazywały właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej. Im większy stopień domieszkowania, tym większa okazywała się wartość nasycenia namagnesowania próbki. Dodatkowo zaobserwowano, że wraz ze wzrostem koncentracji Fe zmniejszał się rozmiar wytwarzanych nanocząstek.

Z kolei epitaksjalne kropki kwantowe CdSe z pojedynczą domieszką żelaza [25] okazały się obiecującym systemem solotronicznym. Stan podstawowy Fe^{2+} o sześciu elektronach na powłoce d można było opisać termem atomowym $^5\text{D}_4$. Składał się on z 25 stanów o spinie $S = 2$ i orbitalnym momencie pędu $L = 2$. W objętościowym selenku kadmu domieszkowanym żelazem najważniejszymi czynnikami rozszczepiającymi poziomy energetyczne była obecność pola krystalicznego oraz oddziaływanie spin-orbita, wskutek których obserwowano paramagnetyzm Van Vlecka. Jednak po zredukowaniu wymiarowości badanego materiału, należało wziąć pod uwagę dodatkowe poprawki. Kropka kwantowa CdSe była strukturą powstałą dzięki m. in. niedopasowaniu sieciowemu pomie-

dzy materiałem nanostruktury a bariery. Skutkowało to obecnością naprężenia sieci krystalicznej, którego wpływ na rozszczepienie poziomów energetycznych jonu Fe^{2+} okazał się istotniejszy od wkładu pochodzącego od oddziaływania spin-orbita. W efekcie można było zaobserwować rozszczepienie linii ekscytacyjnych nawet w niewielkich polach magnetycznych, co nie było możliwe w materiale objętościowym. Diagram ilustrujący schemat rozszczepienia stanu podstawowego jonu żelaza w kropce kwantowej przedstawiono na rys. 8.1.



Rysunek 8.1: Fe^{2+} jako domieszka magnetyczna w kropce kwantowej CdSe o strukturze blendy cynkowej. Schemat umiejscowienia jonu magnetycznego w sieci krystalicznej wraz z diagramem rozszczepienia poziomów energetycznych [25] przez obecność tetraedrycznego pola krystalicznego, naprężenia obecnego w kropce kwantowej oraz oddziaływania spin-orbita.

8.2 Wytwarzanie kontaktów elektrycznych do próbek epitaksjalnych

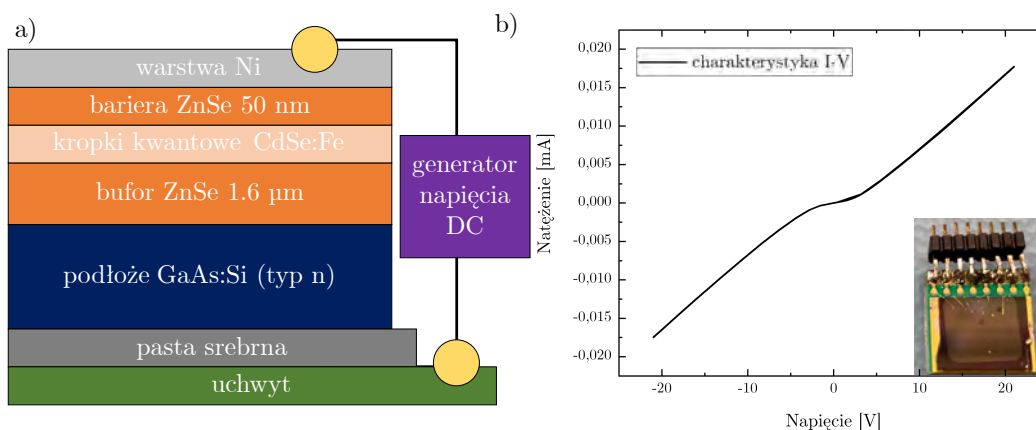
W rozdziale 7.4 opisano proces przykładania napięcia elektrycznego do próbek z epitaksjalnymi kropkami kwantowymi CdTe, jednak badano wówczas nieznan wcześniej system solotroniczny z domieszką Ni^{2+} . Udało się zaobserwować efekty związane ze zmianą stanu ładunkowego nanostruktur. Zdecydowano się powtórzyć analogiczny eksperyment dla dobrze poznanego systemu solotronicznego, by sprawdzić, jak napięcie elektryczne wpływa na właściwości kropki kwantowej z pojedynczą domieszką magnetyczną oraz czy pozwoli ono uzyskać większą liczbę informacji o badanym układzie.

Próbka UW0473 zawierająca selenkowe epitaksjalne kropki kwantowe do-

mieszkowane żelazem, której dotyczy niniejszy rozdział, została wyhodowana metodą MBE przez promotora niniejszej pracy w 2014 roku. Była to ta sama próbka, która posłużyła do badań opisanych w publikacji [25], w której po raz pierwszy przedstawiono kropki CdSe z pojedynczymi domieszkami Fe^{2+} i tym samym zaprezentowano nowy system solotroniczny.

Podłożem był arsenek galu domieszkowany krzemem na typ n. Wyhodowano na nim $1,6 \mu\text{m}$ warstwę ZnSe, która była jednocześnie buforem i dolną barierą dla kropek kwantowych CdSe domieszkowanych żelazem. Ostatnią warstwą epitaksjalną była 50 nm bariera ZnSe. Schemat struktury przedstawiono na rys. 8.2a.

Z próbki wycięto trzy kwadratowe fragmenty o bokach długości 0,9 mm, które następnie kolejno umieszczano w komorze wzrostu celem naniesienia na powierzchnię warstwy metalicznej. Komórka efuzyjna niklu została rozgrzana do 1400°C , z kolei próbki były utrzymywane w temperaturze pokojowej. Nie korzystano z możliwości obrotu podłoża, by uzyskać możliwie jak najostrzejsze granice pomiędzy obszarem z warstwą metaliczną a brzegami próbki zasłoniętymi przez uchwyt molibdenowy. Brak niklu na krawędziach stanowił dodatkowe zabezpieczenie przed niepożądanym zwarcie w trakcie dalszych etapów podłączania kontaktów do struktury.



Rysunek 8.2: **Bramkowanie epitaksjalnych kropek kwantowych domieszkowanych żelazem.** a) Schemat próbki zawierającej selenkowe kropki kwantowe domieszkowane żelazem wraz z kontaktami elektrycznymi. b) Charakterystyka prądowo-napięciowa wraz ze zdjęciem badanej struktury. Grubość warstwy Ni na powierzchni wynosiła 3 nm. Pomiar wykonany w 1,8 K.

Kolejnym krokiem było przymocowanie próbki do uchwyty umożliwiając

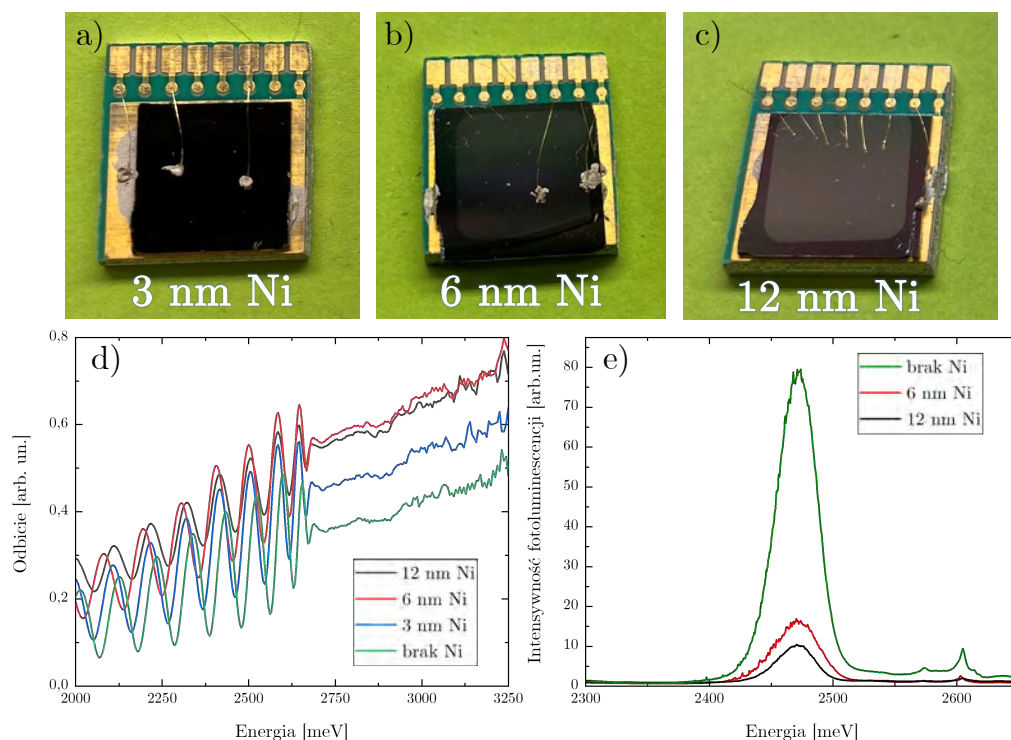
cego umieszczenie jej w kriostacie. W tym celu użyto pasty srebrnej, która ze względu na swoje właściwości przewodzące stanowiła dolny kontakt do struktury. Następnie podłączono się do warstwy metalicznej na powierzchni, wykorzystując w tym celu bonder obsługiwany przez mgr Zuzannę Ogorzałek. Schemat badanej struktury przedstawiono na rys. 8.2a. Całość umieszczono w kriostacie i podłączono do źródła napięcia Keithley Sourcemeter 2450, który był jednocześnie miernikiem natężenia. Po schłodzeniu próbki do 1,8 K zmierzono natężenie prądu płynącego pomiędzy kontaktami elektrycznymi w funkcji przykładanego napięcia. Wynik pomiaru został przedstawiony na rys. 8.2b i przypominał charakterystykę prądowo-napięciową diody.

Grubość Ni nanoszonego na powierzchnię próbki była niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg eksperymentu mikrofotoluminescencji. Z jednej strony wpływała na moc pobudzania, ograniczając ilość promieniowania laserowego dochodzącego do kropek kwantowych. Z drugiej strony ograniczała także ilość rejestrowanego sygnału optycznego pochodzącego od nanostruktur. Należało zatem zoptymalizować grubość warstwy metalu na powierzchni próbki tak, by pozwalała na uzyskanie zadowalającej odpowiedzi optycznej przy jednoczesnym zachowaniu efektywnego rozdystrybuowania napięcia elektrycznego.

Ilość niklu nanoszonego na powierzchnię próbki regulowano za pomocą czasu ekspozycji na strumień pierwiastka. 15 minut odpowiadało nałożeniu 3 nm warstwy (rys. 8.3a), 30 minut skutkowało 6 nm metalu (rys. 8.3b), a 60 minut pozwalało uzyskać 12 nm niklu (rys. 8.3c). Najgrubszą warstwę można było z łatwością zaobserwować na powierzchni próbki gołym okiem. Warstwę 6 nm Ni także można było dostrzec, jednak należało obrócić próbkę pod odpowiednim kątem. Z kolei 3 nm niklu były praktycznie niewidoczne bez użycia dodatkowych przyrządów optycznych.

Do próbki z najgrubszą metalizacją udało się skutecznie podłączyć złotymi drucikami bezpośrednio do powierzchni za pomocą bondera. W przypadku cieńszych warstw próby te kończyły się niepowodzeniem i konieczne było dodatkowe użycie pasty srebrnej w celu utworzenia skutecznego kontaktu elektrycznego. Z kolei bondowanie do pól kontaktowych na uchwycie każdorazowo było skuteczne. Na rys. 8.3a-c. przedstawiono zdjęcia próbek po podłączeniu kontaktów elektrycznych.

Kolejnym etapem było porównanie sygnału optycznego pochodzącego od nanostruktur przykrytych warstwami niklu. W tym celu zmierzono odbicie



Rysunek 8.3: **Optymalizacja grubości warstwy metalicznej na powierzchni próbki.** Zdjęcia próbek z naniesioną warstwą niklu i po podłączeniu kontaktów elektrycznych: a) 3 nm grubości Ni, niewidoczne na powierzchni, kontakty podłączone pastą srebrną, b) 6 nm Ni, warstwa widoczna pod odpowiednim kątem, kontakty z pasty srebrnej, c) 12 nm Ni, widoczne gołym okiem, kontakty z powodzeniem przybondowane. d) Porównanie widm odbicia światła białego od powierzchni próbek z naniesioną warstwą metaliczną. Pomiar wykonany w temperaturze pokojowej. e) Porównanie intensywności sygnału fotoluminescencji pochodzącej od próbek z Ni na powierzchni. Pomiar wykonany w 10 K. Pobudzenie laserem o długości fali 405 nm.

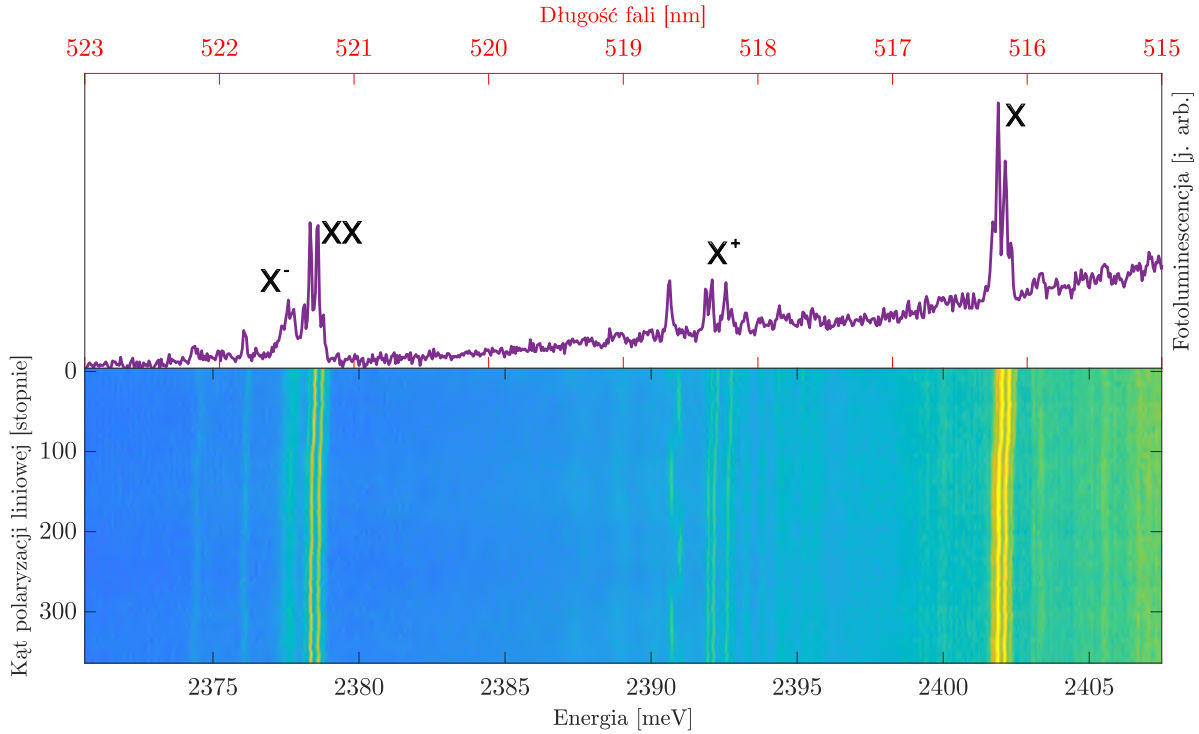
w temperaturze pokojowej (rys. 8.3d) oraz fotoluminescencję w 10 K (rys. 8.3e). Wraz ze wzrostem grubości warstwy metalicznej na powierzchni, intensywność odbicia rosła, a w przypadku 12 nm i 6 nm Ni intensywność sygnału odbicia była na podobnym poziomie. Ponadto w każdym z rozważanych przypadków widoczne były interferencje pochodzące od warstw wchodzących w skład próbki, co dowodziło półprzepuszczalnego charakteru wykonanej metalizacji powierzchni. Pomiar fotoluminescencji wykazał istotny wpływ grubości Ni na obniżanie intensywności sygnału pochodzącego od próbki. Jednak odpowiedź optyczna od próbki charakteryzowała się tak wysoką amplitudą, że nawet dla 12 nm warstwy metalu na powierzchni próbki sygnał pozostawał widoczny. Mimo to, do dalszych eksperymentów wykorzystywano próbkę z najcieńszą, 3 nm warstwą Ni, by nawet po umieszczeniu w kriostacie z polem magnetycznym sygnał nadal pozostawał na zadowalającym poziomie, umożliwiając pomiary pojedynczych kropek kwantowych z domieszką Fe^{2+} .

8.3 Manipulacja stanem ładunkowym kropki kwantowej z domieszką magnetyczną

Próbkę przedstawioną na rys. 8.3a umieszczono w układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 3.4, w którym zastosowano dwie modyfikacje. Pierwsza z nich polegała na użyciu lasera o długości fali 488 nm, odpowiedniego do pobudzania nanostruktur selenkowych. Drugą modyfikacją była zamiana mikroskopu Jasnego z rys. 3.3 na soczewkę asferyczną o ogniskowej 4,03 mm i aperturze numerycznej 0,64, której położeniem sterowano za pomocą przesuwów piezoelektrycznych firmy Attocube. Zabieg ten umożliwiał przykładanie napięcia elektrycznego do próbki, którego źródłem i jednocześnie miernikiem natężenia był Keithley Sourcemeter 2450, podobnie jak w rozdziale 7.4.

Po schłodzeniu badanej struktury do temperatury 1,6 K, przystąpiono do poszukiwań kropki kwantowej z pojedynczą domieszką Fe^{2+} . Dzięki pracy [25] wiadomo było, jakimi charakterystycznymi cechami wyróżniała się typowa zerowymiarowa nanostruktura CdSe zawierająca jeden atom żelaza. W przypadku takiej kropki kwantowej wszystkie kompleksy ekscytonowe były rozszczepione, wskutek czego na każdym z nich obserwowano cztery linie. Dodatkowo nie wykazywały wyraźnej zależności intensywności sygnału mikro-fotoluminescencji od kąta polaryzacji liniowej. Przykład takiego zachowania

przedstawiono na rys. 8.4.

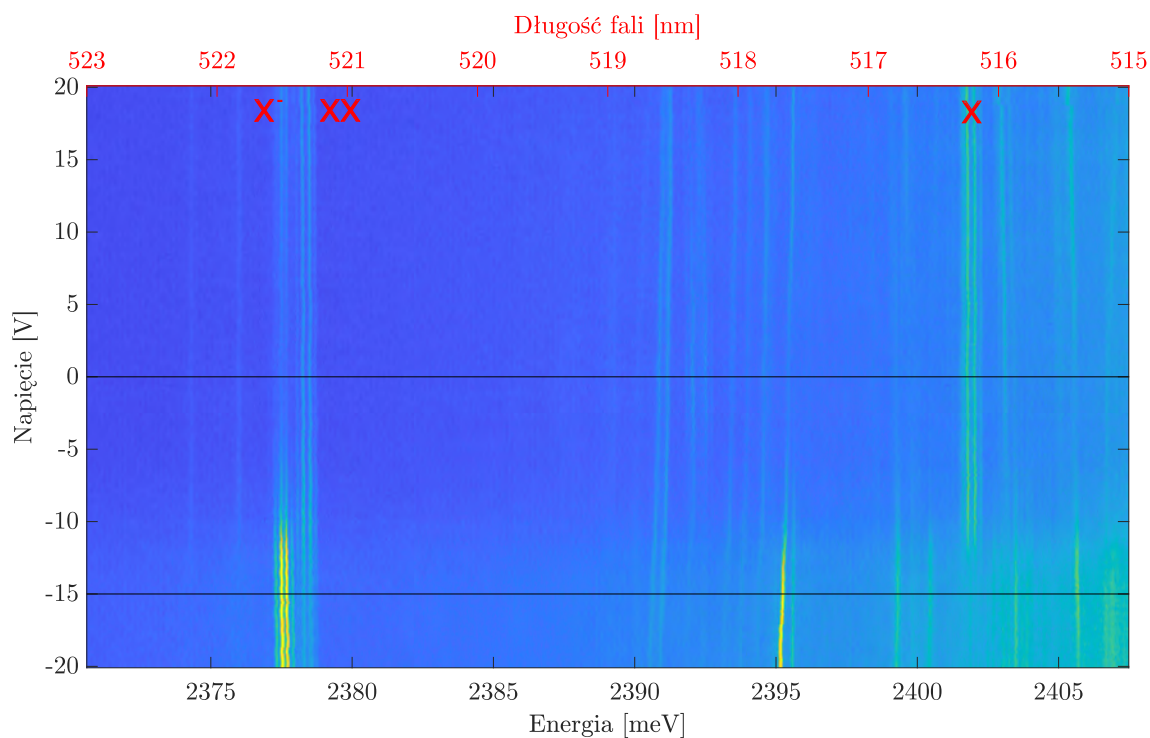


Rysunek 8.4: **Anizotropia kropki kwantowej z pojedynczym jonem Fe^{2+} .** Pomiar zależności intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji kąta polaryzacji liniowej. Wykonano w temperaturze 1,6 K.

Kolejnym krokiem był pomiar intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji przykładanego napięcia elektrycznego. Wykonano skan od -20 V do 20 V z krokiem 0,2 V, a wynik przedstawiono na rys. 8.5. Przesunięcie linii spektralnych związane z efektem Starka praktycznie nie występowało dla próbki zawierającej nanostrukturę selenkową. Z kolei dobrze widoczna była zmiana intensywności sygnału występująca w -11,5 V. Była to granica, powyżej której kropka kwantowa występowała w stanie ładunkowym identycznym z tym, który obserwowano bez przykładania napięcia do struktury (reżim dodatni). Widoczne były obydwie triony, miały też podobne intensywności. Z kolei po przyłożeniu napięcia niższego niż -11,5 V (reżim ujemny) to X^- stawał się najbardziej intensywną linią na widmie, trion dodatni zanikał, a ekscyton neutralny i bieksyton wyraźnie traciły na intensywności, pozostawały jednak nadal widoczne. Dla ujemnych napięć pojawiały się także dodatkowe linie, nie obserwowane bez obecności napięcia.

Pełna identyfikacja linii ekscytonowych pochodzących od badanej kropki

kwantowej mogła nastąpić dopiero po wykonaniu pomiaru magneto spektroskopii z rozdzielczością polaryzacyjną. Wytypowano dwie reprezentatywne wartości natężenia przykładanego do próbki: 0 V dla reżimu dodatniego, czyli takiego z widocznym X^+ oraz -15 V dla reżimu ujemnego, czyli takiego, w którym X^- jest linią o największej intensywności. Wybrane wartości natężeń zaznaczono poziomymi czarnymi liniami na rys. 8.5. W pierwszym kroku wykonano pomiar intensywności fotoluminescencji w funkcji przykładanego pola magnetycznego dla próbki bez przyłożonego napięcia (0 V), a następnie powtórzono eksperyment dla struktury znajdującej się w napięciu -15 V. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 8.6.

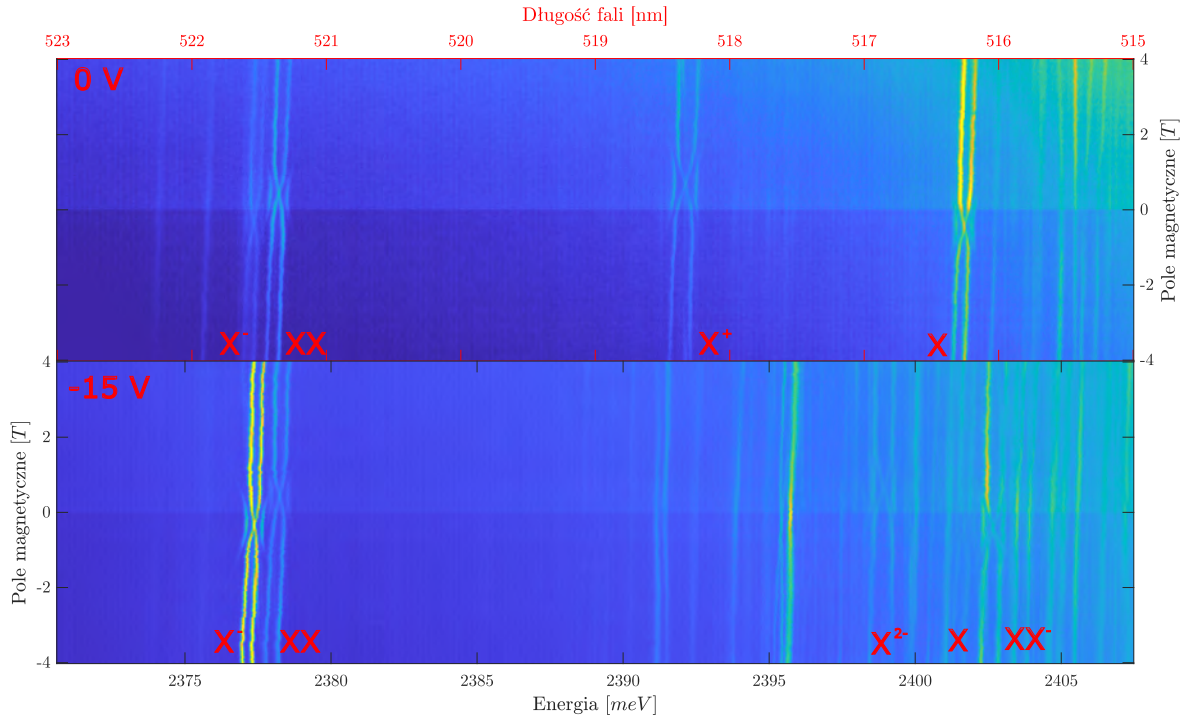


Rysunek 8.5: **Kontrolowane przeładowanie kropki kwantowej z pojedynczym jonem Fe^{2+} .** Mapa widm mikrofitoluminescencji zmierzonych w funkcji napięcia przykładanego do próbki. Pomiar wykonany w temperaturze 1,6 K, od -20 V do 20 V z krokiem 0,2 V. Widoczna zmiana ładunku kropki kwantowej w -11,5 V.

Bez obecności napięcia przykładanego do struktury, na widmie z rys. 8.6 można było zaobserwować ekscyton neutralny, bieksyton oraz trion dodatni i ujemny. Warto nadmienić, że obecność X^+ była niezwykle rzadko obserwowana w kropkach selenkowych ze względu na dość płytki potencjał dla dziur. W

8.3. Manipulacja stanem ładunkowym kropki kwantowej z domieszką magnetyczną

przypadku domieszkowanych nanostruktur zerowymiarowych, obecność jonu magnetycznego modyfikowała w pewnym stopniu kształt pasm, zwiększając stopień związania dziury w kropce kwantowej. Jednak nadal trion dodatni obserwowano statystycznie jedynie w przypadku 7% znalezionych selenkowych kropek kwantowych z pojedynczym żelazem [25]. Podobnych trudności w zarejestrowaniu X^+ nie występowały w przypadku pomiarów prowadzonych na próbkach z kontaktami elektrycznymi, nawet przy braku przykładanego napięcia. Być może już sama obecność warstwy metalicznego niklu na powierzchni próbki była w stanie wpłynąć na rozkład nośników w badanej strukturze.



Rysunek 8.6: **Jon Fe^{2+} w kropce kwantowej o różnych stanach ładunkowych.** Widma mikroftoluminescencji w funkcji pola magnetycznego zmierzone przy stałych wartościach napięcia 0 V oraz -15 V. W reżimie dodatnim (0 V) widoczne oba triony. W reżimie ujemnym (-15 V) trion dodatni niewidoczny, trion ujemny o najwyższej intensywności, widoczne dwa dodatkowe kompleksy ekscytonowe. Eksperymenty wykonywano w temperaturze 1,6 K.

Po przyłożeniu do próbki napięcia -15 V, widmo na rys. 8.6 uległo zmianie. Trion dodatni przestał być widoczny, z kolei trion ujemny stał się kompleksem ekscytonowym o największej intensywności. Ten fakt pozwalał stwierdzić, że próbka została naładowana ujemnie. Intensywność ekscytonu neutralnego ule-

Kompleks ekscytonowy	Stan początkowy	Stan końcowy	Krzyż w polaryzacji
X	e, h	pusta kropka kwantowa	$\sigma-$
X^+	e, h, h	h	$\sigma+$
X^-	e, h, e	e	$\sigma-$
X^{2-}	e, h, e, e	e, e	$\sigma-$
XX	e, h, e, h	e, h	$\sigma+$
XX^-	e, h, e, h, e	e, e, h	$\sigma+$

Tabela 8.1: **Zestawienie obsadzenia stanów początkowych i końcowych w wybranych kompleksach ekscytonowych kropki kwantowej z jodem Fe^{2+} wraz z polaryzacjami kołowymi, w których obserwowano strukturę krzyża.** Symbolem „e” oznaczono elektron, natomiast „h” oznacza dziurę, której obecność w kropce kwantowej po rekombinacji powoduje obecność struktury „ $\times$ ” w polaryzacji $\sigma+$. Założenie: antyferromagnetyczny (ujemny) znak całki oddziaływania wymiennego jonu z dziurą. W przypadku oddziaływania ferromagnetycznego (dodatni znak całki oddziaływania wymiennego jonu z dziurą) znaki polaryzacji kołowych dla poszczególnych kompleksów ekscytonowych byłyby przeciwne.

gła istotnemu zmniejszeniu, a jego linie spektralne na widmie stały się ledwie dostrzegalne, natomiast w jego otoczeniu pojawiły się dwa dodatkowe kompleksy ekscytonowe, nieobserwowane bez obecności napięcia w próbce. Jedną z zagadek do rozwiązania była identyfikacja owych dodatkowych linii, gdyż nie obserwowano ich wcześniej w literaturze dla tego typu struktur.

W pomiarach przedstawionych na rys. 8.6 w obecności relatywnie niewielkiego pola magnetycznego można było dostrzec strukturę krzyża, przypominającą znak „ $\times$ ”. Była ona cechą charakterystyczną obserwowaną na wszystkich widmach pojedynczych kropek kwantowych CdSe zawierających domieszkę Fe^{2+} [25]. Obecność struktury „ $\times$ ” na liniach spektralnych kompleksów ekscytonowych pozwalała na jednoznaczne potwierdzenie ich pochodzenia od kropki kwantowej z jodem żelaza. Między innymi ta cecha pozwoliła zakwalifikować niektóre z dodatkowych linii pojawiających się po przyłożeniu napięcia do próbki jako takie, które pochodziły od badanej nanostruktury z Fe^{2+} . Dodatkowym, bardzo istotnym faktem, pomagającym w kwestii identyfikacji poszczególnych linii spektralnych, było położenie charakterystycznego krzyża na widmie. Struktura „ $\times$ ” występowała w przypadku każdego kompleksu ekscytonowego w ściśle określonej polaryzacji kołowej. O tym, w której polaryzacji obserwowano charakterystyczny krzyż, decydował stan końcowy po rekombi-

nacji kompleksu ekscytonowego, jak to przedstawiono w tabeli 8.3.

Czynnikiem decydującym o występowaniu struktury „ $\times$ ” w danej polaryzacji było obsadzenie stanu końcowego po rekombinacji kompleksu ekscytonowego. Wynikało to z różnicy oddziaływań jonu magnetycznego z poszczególnymi nośnikami. Całka wymiany oddziaływania $p-d$ z dziurą była znacząco większa od całki wymiany $s-d$ z elektronem, która była bliska zeru. W związku z tym przy braku nośników lub w obecności wyłącznie elektronów w kropce kwantowej w stanie końcowym, charakterystyczny krzyż obserwowano w tej samej polaryzacji kołowej, tj. $\sigma-$ w przypadku jonu w pozycji antyferromagnetycznej, tj. dla ujemnej całki wymiany oddziaływania z dziurą. Z kolei gdy po rekombinacji kompleksu ekscytonowego w badanej nanostrukturze była obecna dziura, jej oddziaływanie z jonem magnetycznym powodowało przesunięcie struktury „ $\times$ ” do polaryzacji $\sigma+$. Ujemny znak całki wymiany oddziaływania jonu żelaza z dziurą jest faktem zbadanym eksperymentalnie [25].

8.4 Obliczenia teoretyczne

Model opisujący układ pojedynczej selenkowej kropki kwantowej zawierającej domieszkę magnetyczną w postaci jonu Fe^{2+} został szczegółowo przedstawiony w pracy [25]. Posłużono się nim do przeanalizowania parametrów charakteryzujących nanostrukturę rozważaną w niniejszym rozdziale. W tym celu przeprowadzono obliczenia numeryczne dla ekscytanu neutralnego kropki kwantowej z rys. 8.6.

Rozważano jedynie ekscytony jasne. Baza hamiltonianu składała się z dwóch możliwości orientacji spinu żelaza względem pola magnetycznego $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ oraz ekscytanu o dwóch możliwościach orientacji elektronu względem pola magnetycznego : $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, zatem prezentowała się następująco:

$$(|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle) \otimes (|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle) = |\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle.$$

W modelu uwzględniono m. i. oddziaływanie s,p-d pomiędzy jonem a ekscytonem, anizotropię jonu i ekscytanu, efekt Zeemana działający na jon oraz ekscyton, przesunięcie diamagnetyczne oraz interakcję elektronu z dziurą i mieszanie dwóch stanów jonu Fe^{2+} z $S_z = \pm 2$. Sumarycznie można było zapisać:

$$H_{X+Fe} = \frac{1}{2}\Delta_{s,p-d}S_z \otimes S_z + \frac{1}{2}\delta_X S_0 \otimes S_x + \frac{1}{2}\delta_{Fe}S_x \otimes S_0 + \frac{1}{2}\mu_B g_X B S_0 \otimes S_z - \frac{1}{2}\mu_B g_{Fe} B S_z \otimes S_0 + \frac{1}{2}\gamma^2 B S_0 \otimes S_0, \quad (8.1)$$

gdzie S_x, S_z to operatory spinu, a S_0 jest macierzą jednostkową. Podobnie jak w przypadku opisu teoretycznego w rozdziale 6, przyjęto konwencję, by w każdym mnożeniu tensorowym pierwsza macierz dotyczyła jonu, natomiast druga ekscytanu. Hamiltonian z równania 8.1 można zapisać wprost w postaci macierzowej jako:

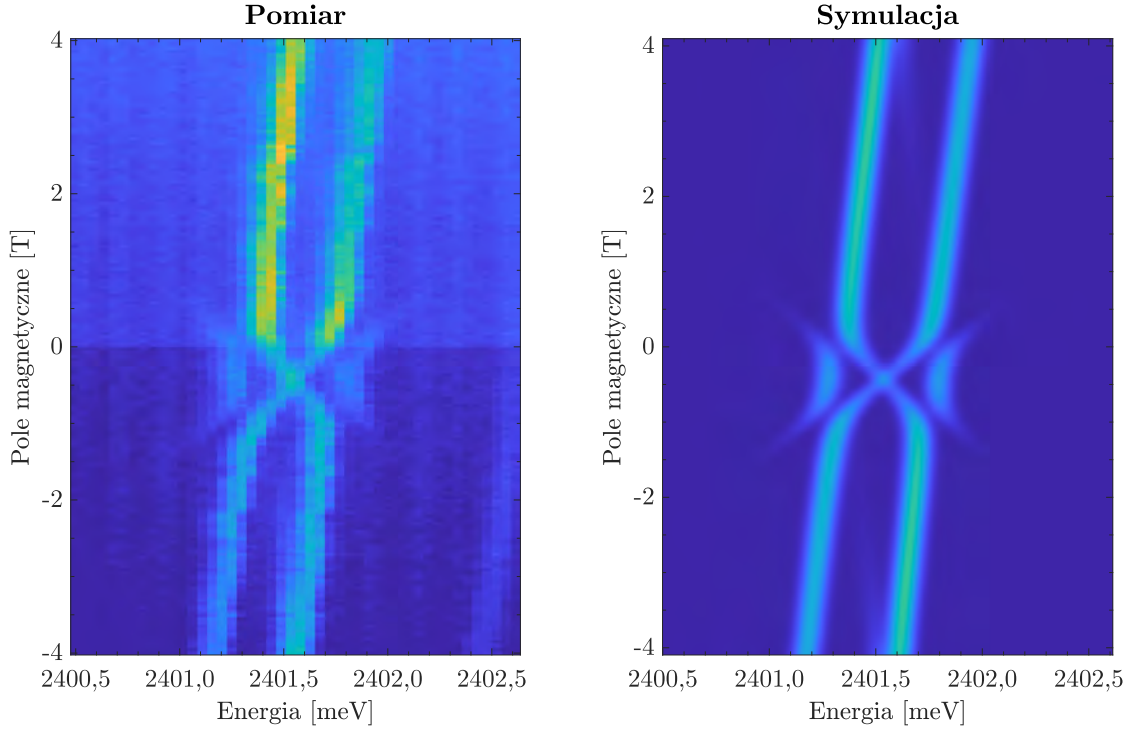
$$H_{X+Fe} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \Delta_{s,p-d} & \delta_1 e^{-2i\theta} & \delta_{Fe} e^{-2i\beta} & 0 \\ \delta_1 e^{2i\theta} & -\Delta_{s,p-d} & 0 & \delta_{Fe} e^{-2i\beta} \\ \delta_{Fe} e^{2i\beta} & 0 & -\Delta_{s,p-d} & \delta_1 e^{-2i\theta} \\ 0 & \delta_{Fe} e^{2i\beta} & \delta_1 e^{2i\theta} & \Delta_{s,p-d} \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -\mu_b g_X B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_b g_X B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mu_b g_X B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_X B \end{bmatrix} + 2 \begin{bmatrix} -\mu_b g_{Fe} B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_b g_{Fe} B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_b g_{Fe} B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_b g_{Fe} B \end{bmatrix} + \frac{1}{2}\gamma^2 B^2,$$

gdzie θ i β to kąty pomiędzy osią wyznaczoną przez kierunek $[100]$ w kryształach a płaszczyznę anizotropii oddziaływania elektronu z dziurą lub mieszaniami stanów Fe^{2+} , uwzględnianymi w modelu z pracy [25]. Z kolei macierz opisująca stan kropki kwantowej z jonom Fe^{2+} bez nośników przedstawiała się jako:

$$H_{Fe} = \begin{bmatrix} -2\mu_b g_V B & \frac{1}{2}\delta_{Fe} e^{-2i\beta} \\ \frac{1}{2}\delta_{Fe} e^{2i\beta} & 2\mu_b g_V B \end{bmatrix}. \quad (8.2)$$

Wynik obliczeń z wykorzystaniem powyższych hamiltonianów przedstawiono na rys. 8.7. Z powodzeniem udało się odtworzyć wyniki eksperymentalne. Uzyskane wartości parametrów $\Delta_{s,p-d} = 0,42$ meV, $\delta_X = 0,075$ meV, $\delta_{Fe} = 0,15$, $g_{Fe} = 2,1$ mieściły się w zakresach typowych dla kropek kwanto-

wych CdSe zawierających pojedynczą domieszkę żelaza.



Rysunek 8.7: **Ekscyton neutralny kropki kwantowej z jonem Fe^{2+} .** Porównanie wyniku eksperymentalnego do rezultatów symulacji numerycznych otrzymanych na drodze diagonalizacji hamiltonianu. Wartości poszczególnych parametrów wykorzystywanych w obliczeniach: $\Delta_{s,p-d} = 0,42$ meV, $\delta_X = 0,075$ meV, $\delta_{Fe} = 0,15$, $g_{Fe} = 2,1$, $g_X = 1,5$, $\gamma = 0$, $T = 30$ K, $k = 0,0862[\frac{\text{meV}}{\text{K}}]$, $\mu_b = 5,788 \times 10^{-2}[\frac{\text{meV}}{\text{T}}]$, $\theta = 0$, $\beta = 0$. Pomiar wykonywano w temperaturze 1,6 K.

8.5 Podsumowanie

Powyższy rozdział dotyczył badań poznanego już systemu solotronicznego kropek kwantowych CdSe domieszkowanych jonami Fe^{2+} . Do próbki o znanych właściwościach podłączono kontakty elektryczne, dokonując przy tym optymalizacji grubości górnej elektrody będącej metaliczną warstwą niklu nanoszoną w komorze wzrostu MBE.

Najważniejszy wynik dotyczył pojedynczej kropki kwantowej z domieszką żelaza, dla której wykonano skan intensywności mikrofotoluminescencji w funkcji napięcia. Na jego podstawie stwierdzono, że możliwa jest celowa zmiana stanu ładunkowego kropki kwantowej na bardziej ujemny. W kolejnym kroku przeprowadzono badania magnetospektroskopowe dla dwóch wybranych wartości napięć przykładanych do próbki. W wyniku tego eksperymentu pojawiły się nowe kompleksy ekscytonowe, zidentyfikowane jako X^{2-} oraz XX^{-} . Były to linie obserwowane niezwykle rzadko, a w kropkach kwantowych CdSe domieszkowanych żelazem zarejestrowano je po raz pierwszy.

Dodatkowo przeprowadzono symulacje numeryczne dla analizowanej kropki kwantowej. Stwierdzono, że wartości dopasowanych parametrów hamiltonianu mieściły się w zakresach typowych dla tego rodzaju nanostruktur. Badana kropka kwantowa była zatem standardową reprezentantką systemu solotronicznego CdSe z żelazem.

Rozdział 9

Podsumowanie

9.1 Najważniejsze wyniki

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy dotyczyły trzech systemów solotronicznych. Były to kropki kwantowe CdTe domieszkowane wanadem lub niklem, obie domieszki magnetyczne były badane w ten sposób po raz pierwszy. Z sukcesem wytworzono próbki i wykonano pomiary magnetospektroskopowe, w trakcie których zaobserwowano interakcję tych jonów magnetycznych z nanostrukturami zerowymiarowymi. Trzecim obiektem badań były poznane już kropki kwantowe CdSe domieszkowane żelazem [25], do których przyłożono napięcie elektryczne, dzięki któremu po raz pierwszy zmieniono stan ładunkowy kropki kwantowej zawierającej jon Fe^{2+} i zaobserwowano dodatkowe, nieobserwowane do tej pory, ujemnie naładowane kompleksy ekscytonowe.

Wyniki magnetospektroskopii potwierdzone symulacjami numerycznymi wskazały na to, że pojedyncza domieszka V^{2+} w kropce kwantowej CdTe wykazywała spin $\frac{1}{2}$. Ta własność sprawia, że badany system solotroniczny mógłby znaleźć potencjalne zastosowanie przemysłowe jako kubit znajdujący się w ciele stałym.

Z kolei w trakcie pomiarów nanostruktur domieszkowanych niklem okazało się, że badany jon magnetyczny charakteryzuje się łatwością w spontanicznej zmianie stanu ładunkowego. Zdecydowano się podjąć próbę kontroli tego zjawiska poprzez przykładanie napięcia elektrycznego do próbki. Z powodzeniem udało się zapanować nad fluktuującym ładunkiem niklu wbudowanego w barierę w bezpośrednim otoczeniu kropki kwantowej.

Wszystkie próbki, pomiary i obliczenia, jeśli nie napisano inaczej, zostały

wykonane osobiście przez autorkę pracy.

9.2 Możliwości dalszych badań

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy nie wyczerpują zagadnienia badań podstawowych omawianych systemów solotronicznych. Wszystkie przedstawione pomiary magnetospektroskopowe wykonano osiągając maksymalnie 10 T. Kolejnym krokiem mogłoby być powtórzenie eksperymentów w jeszcze wyższych polach magnetycznych, dostępnych w ośrodkach badawczych takich jak np. The Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) w Grenoble. Takie badania mogłyby ujawnić występowanie większej liczby antycrossingów, na podstawie których można by zdobyć dodatkowe informacje o badanych układach solotronicznych.

Pomiary magnetospektroskopowe przeprowadzono wyłącznie w konfiguracji Faradaya, czyli używając pola magnetycznego zorientowanego wzdłuż kierunku wzrostu próbek. Ciekawe byłoby wykonanie analogicznych eksperymentów w konfiguracji Voight'a, czyli przykładając pole magnetyczne w kierunku prostopadłym do osi wzrostu, co mogłoby doprowadzić do zmieszania się różnych stanów i uwidocznienia przejść wzbronionych optycznie.

Niewątpliwie największy niedosyt eksperymentalny niniejszej pracy pozostały po sobie badania domieszki niklu. Skomplikowane struktury zaobserwowane w pomiarach magnetospektroskopowych uniemożliwiły pełną interpretację danych z dopasowaniem modelu teoretycznego. Przyłożenie napięcia elektrycznego do próbki pozwoliło na kontrolowanie fluktuujących ładunków elektrostatycznych domieszek wbudowanych w barierę. Nie udało się jednak sprawdzić, jaki wpływ będzie miało pole elektryczne na liczbę linii obserwowanych w przypadku kropki kwantowej z pojedynczą domieszką Ni. W przyszłości warto sprawdzić, jak zmieni się widmo nanostruktury zawierającej atom niklu po przyłożeniu odpowiednio wysokiego napięcia do próbki. Być może liczebność linii spadnie, umożliwiając lepsze zrozumienie tego systemu solotronicznego.

Drugim sposobem na pogłębienie stanu wiedzy o pojedynczej domieszce Ni w kropkach kwantowych CdTe są pomiary rezonansowe PLE (z ang. Photoluminescence Excitation), podobne do przedstawionych w pracach [23] i [26]. Takie pomiary autorka pracy planuje wykonać w niedalekiej przyszłości we współpracy z prof. Lucienem Besombesem w jego laboratorium w Grenoble.

Opracowana na potrzeby niniejszej rozprawy technika podłączania kontaktów elektrycznych do epitaksjalnych próbek z materiałów II-VI jest bardzo uniwersalna. Zasiłiła wachlarz możliwości laboratoryjnych i znalazła zastosowanie m. in. w wytworzonych przez autorkę pracy próbkach zawierających studnie kwantowe CdTe domieszkowane manganem. W przyszłości może zostać zaaplikowana także do pozostałych nanostruktur wytwarzanych metodą MBE, w szczególności do struktur będących kolejnymi systemami solotronicznymi.

Jeden z wymarzonych eksperymentów autorki pracy polega na pełnym kontrolowaniu stanu ładunkowego pojedynczej domieszki magnetycznej znajdującej się w kropce kwantowej. Mogłoby się to odbywać np. za pomocą napięcia przykładanego do próbki i prowadziłoby do interesujących wyników. Przykładowo jon żelaza po przeładowaniu z Fe^{2+} na Fe^{3+} zmieniłby swoją konfigurację elektronową tak, że zamiast sześciu elektronów na powłóce d znalazłoby się ich pięć, podobnie jak w przypadku jonu Mn^{2+} [24]. Taka zmiana skutkowałaby zapewne obserwowaniem kompleksów ekscytonowych w postaci sześciu linii spektralnych zamiast czterech, a zbierane widmo wyglądałoby zupełnie inaczej dla obu stanów ładunkowych jonu. Byłoby to ciekawe nie tylko ze względu badań podstawowych, ale też wykazywałoby istotny potencjał aplikacyjny. W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki eksperymentów potwierdzających możliwość zmiany stanu ładunkowego kropki kwantowej zawierającej domieszkę magnetyczną, jednak nie udało się zaobserwować dowodów na zmianę stanu ładunkowego samej domieszki.

Lista badanych próbek								
Numer próbki	Materiał					Temperatura podłoża w czasie wzrostu		Temperatura komórki efuzyjnej z domieszką
	Podłoże	Bufor i bariera	Kropki kwantowe	Domieszka	Cap	bariery	kropek kwantowych	
UW1826	GaAs:Si	2,73μm ZnTe	CdTe	V	100nm ZnTe	270	250	1300
UW1827	GaAs:Si	2,73μm ZnTe	CdTe	V	100nm ZnTe	270	250	1400
UW1828	GaAs:Si	2,73μm ZnTe	CdTe	V	100nm ZnTe	270	250	1500
UW1829	GaAs:Si	2,73μm ZnTe	CdTe	V	100nm ZnTe	270	250	1200
UW1000	GaAs:Si	3μm CdTe + 660nm ZnTe	CdTe	Ni	100nm ZnTe	270	250	1300
UW1001	GaAs:Si	3μm CdTe + 660nm ZnTe	CdTe	Ni	100nm ZnTe	270	250	1400
UW1002	GaAs:Si	3μm CdTe + 660nm ZnTe	CdTe	Ni	100nm ZnTe	270	250	1200
UW1003	GaAs:Si	3μm CdTe + 660nm ZnTe	CdTe	Ni	100nm ZnTe	270	250	1100
UW0473	GaAs:Si	1,6μm ZnSe	CdSe	Fe	50nm ZnSe	315	315	1000

Tabela 9.1: Lista badanych próbek wraz z wartościami wybranych parametrów wzrostu.

Dorobek naukowy

Lista artykułów opublikowanych w czasopismach recenzowanych:

- **K. E. Połczyńska**, S. L. Denmat, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Potemski, P. Kossacki, W. Pacuski, J. Kasprzak „Coherent imaging and dynamics of excitons in MoSe₂ monolayers epitaxially grown on hexagonal boron nitride” *Nanoscale*, 15, 6941-6946 [↗](#) (2023)
- A. Łopion, A. Bogucki, W. Kraśnicki, **K. E. Połczyńska**, W. Pacuski, T. Kazimierczuk, A. Golnik, P. Kossacki „Magnetic ion relaxation time distribution within a quantum well” *Physical Review B* 106, 165309 [↗](#) (2022)
- A. Bogucki, M. Goryca, A. Łopion, W. Pacuski, **K. E. Połczyńska**, J. Z. Domagała, M. Tokarczyk, T. Fąs, A. Golnik, P. Kossacki, „Angle-resolved optically detected magnetic resonance as a tool for strain determination in nanostructures”, *Physical Review B* 105, 075412 [↗](#) (2021)
- A. Rodek, T. Hahn, J. Kasprzak, T. Kazimierczuk, K. Nogajewski, **K. E. Połczyńska**, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Kuhn, P. Machnikowski, M. Potemski, D. Wigger, P. Kossacki „Local field effects in ultrafast light-matter interaction measured by pump-probe spectroscopy of monolayer MoSe₂”, *Nanophotonics* 10, 2717-2728 [↗](#) (2021)
- J. Płachta, A. Kaleta, S. Kret, T. Kazimierczuk, **K. E. Połczyńska**, P. Kossacki, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, P. Wojnar „Polarization and magneto-optical properties of excitonic emission from wurtzite CdTe/(Cd, Mg) Te core/shell nanowires” , *Nanotechnology* 31, 215710 [↗](#) (2020)

- **K. E. Połczyńska**, K. Sobczak, W. Pacuski „Distributed Bragg reflector made of CdSe and ZnTe”, *Superlattices and Microstructures* 139, 106422 [↗](#) (2020)
- W. Pacuski, M. Grzeszczyk, K. Nogajewski, A. Bogucki, K. Oreszczuk, J. Kucharek, **K. E. Połczyńska**, B. Seredyński, A. Rodek, R. Bożek, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Kret, J. Sadowski, T. Kazimierczuk, M. Potemski, P. Kossacki „Narrow Excitonic Lines and Large-Scale Homogeneity of TransitionMetal Dichalcogenide Monolayers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Hexagonal Boron Nitride” *Nano Letters* 20, 3058-3066 [↗](#) (2020)
- A. Łopion, A. Bogucki, **K. E. Połczyńska**, W. Pacuski, A. Golnik, T. Kazimierczuk, P. Kossacki „Charged Exciton Dissociation Energy in (Cd,Mn)Te Quantum Wells with Variable Disorder and Carrier Density” *Journal of Electronic Materials* 49, 4512–4517 [↗](#) (2020)
- **K. E. Połczyńska**, E. Janik, P. Kossacki, W. Pacuski „Coupling of Quantum Dots with Quantum Wells in a System Based on (Cd, Zn, Mg)Te”, *Acta Physica Polonica A* 132 (2), 369-371 [↗](#) (2017)

Powstanie niniejszej rozprawy było możliwe dzięki środkom pochodzącym z programu *Descartes* [↗](#) oraz z grantu Sonata Bis nr 2015/18/E/ST3/00559 pt. „Struktury półprzewodnikowe do modyfikowania konfiguracji spinowej pojedynczych domieszek metali przejściowych i do koherentnej manipulacji pojedynczym spinem.” [↗](#).

Lista osobiście wygłoszonych referatów konferencyjnych:

- „Manipulation of the Electric State of QDs with Single Magnetic Dopants” na konferencji International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE) 4-9.09.2022, Sheffield
- „Magneto-optical properties of a CdTe Quantum Dot with a single ion of Vanadium” na konferencji EMRS 2022 Fall Meeting, 19-21.09.2022, Warszawa
- „Electric manipulation of the charge state in the II-VI solotronic devices” na konferencji 50th International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2022”, 4-10.06.2022, Szczyrk
- „Magneto-optical properties of a single CdTe Quantum Dot with a single ion of Vanadium” na konferencji 49th International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2021”, 1-12.09.2021, Szczyrk
- „Distributed Bragg Reflector made of binary compounds: CdSe and ZnTe” na konferencji The 19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, 27-31.10.2019, Zhengzhou, Chiny
- „Finite-difference time-domain calculations of epitaxial photonic crystals” na konferencji OPTO 2019, 23.07.2019, Toruń
- „Coupling of quantum dots with quantum wells in a system tellurides” na konferencji E-MRS 2018 Fall Meeting, 18.09.2018, Warszawa

Lista osobiście prezentowanych plakatów konferencyjnych:

- „Magneto-Optical Properties of a CdTe Quantum Dot with a Single Ion of Vanadium” na konferencji International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE) 4-9.09.2022, Sheffield
- „Manipulation of the electric state of QDs with single magnetic dopants” na konferencji 35th International Conference on the Physics of Semiconductors 26.06-1.07.2022, Sydney
- „Magneto-optical properties of a CdTe Quantum Dot with a single ion of Vanadium” na konferencji 35th International Conference on the Physics of Semiconductors 26.06-1.07.2022, Sydney
- „Manipulation of the electric state of QDs with single magnetic dopants” na konferencji 49th International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2021”, 1-10.08.2021, Szczyrk
- „Manipulation of electric state of QDs with single magnetic dopants” na konferencji International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems, 30.08-3.09.2021, Dortmund
- „Photoluminescence spectra of Ni doped CdTe/ZnTe QDs” na konferencji 11th International Conference on Quantum Dots 7-11.12.2020, Monachium
- „Photoluminescence spectra of Ni doped CdTe/ZnTe QDs” na konferencji The 19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials 27-31.10.2019, Zhengzhou, Chiny
- „Optical properties of CdTe:Ni quantum dots” na konferencji 48th International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2019”, 8-14.06.2019, Szczyrk

Bibliografia

1. M. Riordan. How Europe missed the transistor. *IEEE Spectrum* **42**, 52–57.  (2005) (str. 4).
2. J. Bardeen & W. H. Brattain. Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials. *U.S. Patent 2 524 035*.  (1948) (str. 4).
3. H. F. Mataré & H. Welker. Crystal device for controlling electric currents by means of a solid semiconductor. *U.S. Patent 2 673 948*.  (1948) (str. 4).
4. D. Kahng. Electric field controlled semiconductor device. *U.S. Patent 3 102 230*.  (1963) (str. 4).
5. M. Lundstrom. Moore’s Law Forever? *Science* **299**, 210–211.  (2003) (str. 4).
6. M. Fuechsle, J. A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck & M. Y. Simmons. A single-atom transistor. *Nature Nanotechnology* **7**, 242–246.  (2012) (str. 5).
7. T. Nishinga & T. F. Kuech. Handbook of Crystal Growth, Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques, volume III part B. *Elsevier*, 166–169, 649–666, 1058–1065.  (2015) (str. 6, 14, 29).
8. J. Gaj, R. Gałazka & M. Nawrocki. Giant exciton Faraday rotation in Cd_{1-x}Mn_xTe mixed crystals. *Solid State Communications* **25**, 193–195.  (1978) (str. 6).
9. A. V. Komarov, S. M. Ryabchenko, O. V. Terletskii, I. I. Zheru & R. D. Ivanchuk. Magneto-optical investigations and double optico-magnetic resonance of the exciton band in CdTe:Mn²⁺. *Zhurnal Eksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki* **73**, 608618.  (1977) (str. 6).

10. J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics* **64**, R29–R64.  (1988) (str. 7).
11. (red. O. Madelung, U. Rössler & M. Schulz) *Semimagnetic semiconductors composition and crystal structure of ternary bulk semimagnetic semiconductors: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41B: “II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds” in SpringerMaterials* Copyright 1999 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.  (str. 7).
12. S. Scholl, H. Schäfer, A. Waag, D. Hommel, K. von Schierstedt, B. Kuhn-Heinrich & G. Landwehr. Two-dimensional Shubnikov–de Haas oscillations in modulation-doped CdTe/CdMnTe quantum-well structures. *Applied Physics Letters* **62**, 3010–3012.  (1993) (str. 7).
13. A. Rastelli, S. Kiravittaya & O. G. Schmidt. Growth and Control of Optically Active Quantum Dots. *Single Semiconductor Quantum Dots*, Springer **80**, 31–69.  (2009) (str. 7).
14. K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Böhm, G. Tränkle & G. Weimann. Photoluminescence from a single GaAs/AlGaAs quantum dot. *Physical Review Letters* **69**, 3216–3219.  (1992) (str. 8).
15. M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff & F. Schäfer. Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots. *Physical Review B* **65**, 195315.  (2002) (str. 8).
16. P. Palomaki. Quantum Dots + OLED = Your Next TV: Formerly rival technologies will come together in new Samsung displays. *IEEE Spectrum* **59**, 52–53.  (2022) (str. 8).
17. Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, R. D. A. & M. Pepper. Electrically Driven Single-Photon Source. *Science* **295**, 102–105.  (2001) (str. 8).
18. H. J. Krenner, S. Stuffer, M. Sabathil, E. C. Clark, P. Ester, M. Bichler, G. Abstreiter, J. J. Finley & A. Zrenner. Recent advances in exciton-based quantum information processing in quantum dot nanostructures. *New Journal of Physics* **7**, 1–27.  (2005) (str. 8).

19. G. Rainò, N. Yazdani, S. C. Boehme, M. Kober-Czerny, C. Zhu, F. Krieg, M. D. Rossell, R. Erni, V. Wood, I. Infante & M. V. Kovalenko. Ultra-narrow room-temperature emission from single CsPbBr₃ perovskite quantum dots. *Nature Communications* **13**, 2587.  (2022) (str. 8).
20. P. M. Koenraad & M. E. Flatté. Single dopants in semiconductors. *Nature Materials* **10**, 91–100.  (2011) (str. 8, 9).
21. L. Besombes, Y. Leger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette & J. Cibert. Carrier-induced spin splitting of an individual magnetic atom embedded in a quantum dot. *Physical Review B* **71**, 161307.  (2005) (str. 9).
22. Y. Léger, L. Besombes, J. Fernández-Rossier, L. Maingault & H. Mariette. Electrical Control of a Single Mn Atom in a Quantum Dot. *Physical Review Letters* **97**, 107401.  (2006) (str. 9).
23. L. Besombes, Y. Leger, J. Bernos, H. Boukari, H. Mariette, J. P. Poizat, T. Clement, J. Fernández-Rossier & A. R. Optical probing of spin fluctuations of a single paramagnetic Mn atom in a semiconductor quantum dot. *Physical Review B* **78**, 125324.  (2008) (str. 9, 101).
24. J. Kobak, T. Smoleński, M. Goryca, M. Papaj, K. Gietka, A. Bogucki, M. Koperski, J.-G. Rousset, J. Suffczyński, E. Janik, M. Nawrocki, A. Golnik, P. Kossacki & W. Pacuski. Designing quantum dots for solotronics. *Nature Communications* **5**, 4191.  (2014) (str. 9, 102).
25. T. Smoleński, T. Kazimierzczuk, J. Kobak, M. Goryca, A. Golnik, P. Kossacki & W. Pacuski. Magnetic ground state of an individual Fe²⁺ ion in strained semiconductor nanostructure. *Nature Communications* **7**, 10484.  (2016) (str. 9, 86–88, 91, 94–97, 100).
26. L. Besombes, H. Boukari, V. Tiwari, A. Lafuente-Sampietro, M. Sunaga, K. Makita & S. Kuroda. Charge fluctuations of a Cr atom probed in the optical spectra of a quantum dot. *Physical Review B* **99**, 035309.  (2019) (str. 9, 57, 101).
27. G. Fonthal, L. Tirado-Mejia, J. Marin-Hurtado, H. Ariza-Calderón & J. Mendoza-Alvarez. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 579–583.  (2000) (str. 15).

28. K. Yoshino, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi & T. Yabe. Annealing Effects of a High-Quality ZnTe Substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**, 579–582.  (2004) (str. 15).
29. J. Jasny, J. Sepiol, T. Irngartinger, M. Traber, A. Renn & U. P. Wild. Fluorescence microscopy in superfluid helium: Single molecule imaging. *Review of Scientific Instruments* **67**.  (1996) (str. 17).
30. J.-G. Rousset, J. Kobak, E. Janik, T. Jakubczyk, R. Rudniewski, P. Piotrowski, M. Ściesiek, J. Borysiuk, T. Slupinski, A. Golnik, P. Kossacki, M. Nawrocki & W. Pacuski. MBE grown microcavities based on selenium and tellurium compounds. *Journal of Crystal Growth* **401**, 499–503.  (2014) (str. 20).
31. M. G. Williams, R. D. Tomlinson & M. J. Hampshire. X-ray determination of the lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in the temperature range 20–420°C. *Solid State Communications* **17**, 1831–1832.  (1969) (str. 21).
32. J. C. Woolley & B. Ray. Effects of solid solution of In₂Te₃ with AII-BVI tellurides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **15**, 27–32.  (1960) (str. 21).
33. A. Kahn. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons* **3**, 7–10.  (2016) (str. 22).
34. S. Adachi. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors. *Springer, Boston*, 460, 473, 511, 530.  (1999) (str. 21, 23).
35. R. K. Swank. Surface Properties of II-VI Compounds. *Physical Review* **153**, 844–849.  (1967) (str. 21, 23).
36. S. Banerjee. High Efficiency CdTe/CdS Thin Film Solar Cell. *International Journal of Engineering Research and Technology* **4**, 700–703.  (2015) (str. 23).
37. K. E. Połczyńska, E. Janik, P. Kossacki & W. Pacuski. Coupling of Quantum Dots with Quantum Wells in a System Based on (Cd,Zn,Mg)Te. *Acta Physica Polonica A* **132**, 369–371.  (2017) (str. 22).
38. H. H. Li. Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, 103–150.  (1984) (str. 29).

39. F. Tinjod, I.-C. Robin, R. André, K. Kheng & H. Mariette. Key parameters for the formation of II–VI self-assembled quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds* **371**, 63–66.  (2004) (str. 30).
40. A. Orioux, M. A. M. Versteegh, K. D. Jöns & S. Ducci. Semiconductor devices for entangled photon pair generation: a review. *Reports on Progress in Physics* **80**.  (2017) (str. 34, 35).
41. T. Kazimierczuk, T. Smoleński, J. Kobak, M. Goryca, W. Pacuski, A. Golnik, K. Fronc, L. Kłopotowski, P. Wojnar & P. Kossacki. Optical study of electron-electron exchange interaction in CdTe/ZnTe quantum dots. *Physical Review B* **87**, 195302.  (2013) (str. 36).
42. J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman & P. D. P. Taylor. Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **75**, 750–751, 752, 753–754.  (2003) (str. 41, 62, 85).
43. M. Gerloch & E. C. Constable. Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry. *VCH Verlagsgesellschaft*.  (1994) (str. 41, 42, 62).
44. P. Peka, M. U. Lehr, H. J. Schulz, R. Schwarz & K. W. Benz. Energy levels of vanadium ions in CdTe. *Applied Physics A* **58**, 447–451.  (1994) (str. 42).
45. P. Christmann, J. Kreissl, D. Hofmann, B. Meyer, R. Schwarz & K. Benz. Vanadium in CdTe. *Journal of Crystal Growth* **161**, 259–263.  (1996) (str. 42).
46. R. N. Schwartz, M. Ziari & S. Trivedi. Electron paramagnetic resonance and an optical investigation of photorefractive vanadium-doped CdTe. *Physical Review B* **49**, 5274–5282.  (1994) (str. 42).
47. P. Christmann, B. K. Meyer, J. Kreissl, R. Schwarz & K. W. Benz. Vanadium in CdTe: An electron-paramagnetic-resonance study. *Physical Review B* **53**, 3634–3637.  (1996) (str. 42).
48. M. Herbich, W. Mac, A. Twardowski & M. Demianiuk. Role of the Jahn-Teller effect of the V²⁺ center in the magnetic anisotropy of Cd_{1-x}V_xS and Cd_{1-x}V_xSe. *Physical Review B* **59**, 2726–2730.  (1999) (str. 42).

49. B. Pandit, S. R. Rondiya, R. W. Cross, N. Y. Dzade & B. R. Sankapal. Vanadium telluride nanoparticles on MWCNTs prepared by successive ionic layer adsorption and reaction for solid-state supercapacitor. *Chemical Engineering Journal* **429**, 132505.  (2022) (str. 43).
50. V. Tiwari, M. Arino, S. Gupta, M. Morita, T. Inoue, D. Caliste, P. Pochet, H. Boukari, S. Kuroda & L. Besombes. Hole-Cr⁺ nanomagnet in a semiconductor quantum dot. *Physical Review B* **104**, L041301.  (2021) (str. 52, 54, 61).
51. G. Roussos & H.-J. Schulz. A New Infrared Luminescence of Nickel-Doped ZnS and Its Interpretation by Means of Absorption Spectroscopy with Ni²⁺ Ions. *Physica Status Solidi B* **100**, 577–587.  (1980) (str. 62, 63).
52. A. Mercy, A. Jesper Anandhi, K. Sakthi Murugesan, R. Jayavel, R. Kanagadurai & B. Milton Boaz. Synthesis, structural and property studies of Ni doped cadmium sulphide quantum dots stabilized in DETA matrix. *Journal of Alloys and Compounds* **593**, 213–219.  (2014) (str. 63).
53. R. Elilarassi & G. Chandrasekaran. Synthesis and optical properties of Ni-doped zinc oxide nanoparticles for optoelectronic applications. *Optoelectronics Letters* **6**, 6–10.  (2010) (str. 63).
54. A. Twardowski, K. Pakuła, M. Arciszewska & A. Mycielski. Magneto-spectroscopy of free exciton in CdFeSe semimagnetic semiconductor. *Solid State Communications* **73**, 601–606.  (9 1990) (str. 86).
55. D. Heiman, A. Petrou, S. H. Bloom, Y. Shapira, I. E. D. & W. Giriat. Nonmagnetic ground state of Fe²⁺ in CdSe: Absence of bound magnetic polaron. *Physical Review Letters* **60**, 1876–1879.  (1988) (str. 86).
56. S. Thanikaikarasana, K. Sundarama, T. Mahalingama, S. Velumani & J.-K. Rheec. Electrodeposition and characterization of Fe doped CdSe thin films from aqueous solution. *Materials Science and Engineering B* **174**, 242–248.  (2010) (str. 86).
57. J. Singh & N. K. Verma. Synthesis and Characterization of Fe-Doped CdSe Nanoparticles as Dilute Magnetic Semiconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **25**, 2425–2430.  (2012) (str. 86).