

2017 -07- 26 *MBiele.*

Wrocław 20.07.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jakuba Kobaka pt: *Spektroskopowe badania anizotropii kropek kwantowych CdTe z pojedynczymi jonami kobaltu*

Przedłożona do oceny praca dotyczy zaawansowanych badań spektroskopowych magnetooptycznych właściwości jonów Mn^{2+} oraz Co^{2+} domieszkowanych do kropek kwantowych CdTe/ZnTe oraz CdSe/ZnSe. Struktury tego rodzaju mają ogromny potencjał do bycia wykorzystanymi w solotronice, która jest obecnie prężnie rozwijającą się dziedziną. Jako metody badawczej autor używa spektroskopii magnetooptycznej wykonywanej na pojedynczych kropkach, co samo w sobie jest już sporym wyzwaniem eksperymentalnym. Otrzymane w pracy wyniki poparte są obliczeniami teoretycznymi, a struktury do badań wykonane są specjalnie pod prowadzone w pracy eksperymenty. Można więc stwierdzić, że jest to praca interdyscyplinarna wymagająca od autora szerokiej wiedzy fizycznej, technicznej oraz umiejętności pracy w zespole.

Praca składa się z 8 rozdziałów oraz podsumowania i liczy 120 stron bez załączonej bogatej bibliografii. Pierwszy rozdział zawiera opis motywacji do podjętych badań. W drugim rozdziale autor opisuje metody badawcze oraz układy pomiarowe, w tym metodę epitaksji z wiązek molekularnych wykorzystaną do wzrostu badanych w pracy struktur. W rozdziale trzecim autor opisuje sposoby modyfikacji oraz optymalizacji procesu wzrastania badanych przez niego struktur. Rozdział czwarty dotyczy badań spektroskopowych kropek kwantowych CdSe/ZnSe oraz CdTe/ZnTe bez jonów magnetycznych. W rozdziale piątym autor opisuje szczegółowo problem wygaszania emisji ekscytonowej w strukturach domieszkowanych kobaltem. Rozdział szósty zawiera wyniki badań spektroskopii magnetooptycznej kropek kwantowych z jonami magnetycznymi. W siódmym rozdziale zawarta została analiza rozszczepień stanów spinowych oraz anizotropii magnetycznej jonu Co^{2+} . Ósmy rozdział zawiera dyskusję, w której zawarto

WSTĘP
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

także opis możliwych kierunków badań związanych z podejmowaną przez autora tematyką badawczą.

W mojej ocenie jest to rozprawa wzorowa i niezmiernie trudnym zadaniem było znalezienie w niej słabości zarówno pod względem merytorycznym jak i edytorskim. Niemniej jednak, poniżej zamieszczonych zostało kilka uwag oraz pytań dotyczących treści przedłożonej rozprawy. Uwagi te nie mają jednak istotnego wpływu na moją całościową oceną przedłożonej rozprawy.

1. Na stronie 2 autor pisze, że rozwój technik epitaksji umożliwił postępujące obniżanie koncentracji domieszki w kropkach od 7% domieszki, do 5 jonów na kropkę, aż do koncentracji z jednym jonem przypadającym na jedną kropkę. Po pierwsze, można by w takim porównaniu ujednolicić jednostkę, tj. liczba jonów na kropkę lub zapis procentowy. Po drugie, pojawia się tutaj pytanie, czy aby na pewno opracowana technologia umożliwia kontrolę procesu w taki sposób aby otrzymywać kropki z jedną domieszką? Czy nie jest raczej tak, że obecny stan technologii epitaksjalnych pozwala na otrzymywanie kropek, gdzie trafiają się już takie kropki zawierające jedynie jedną domieszkę na kropkę? Według mnie, jest to dość istotna różnica, mająca ważne konsekwencje pragmatyczne. Z precyzyjnego sformułowania takiego zdania wynika bowiem, jak blisko jesteśmy komercyjnych zastosowań tego rodzaju układów oraz jak blisko jesteśmy pełnej kontroli wzrostu takich struktur, tak aby większość kropek w układzie posiadała po jednej domieszce.
2. Szacowanie gęstości kropek na podstawie liczby przejść ekscytonowych przy znajomości rozmiaru plamki, mimo swoich niedoskonałości, o których pisze sam autor, wydaje się dość racjonalnym i wiarygodnym podejściem. Jedyne pytanie jaki się tutaj nasuwa, to czy wykonano dla choćby jednej wybranej próbki statystykę po powierzchni próbki? Tzn. jak liczba linii ekscytonowych (czyli gęstość kropek), zmienia się w zależności od położenia plamki lasera na próbce? Czyli jak bardzo reprezentatywne są to wyniki, gdy porównujemy próbki między sobą.
3. W przedłożonej pracy zabrakło mi wyników badań strukturalnych dla otrzymywanych struktur. Brak w pracy jakichkolwiek informacji dotyczących rozmiarów oraz geometrii badanych kropek. Według mnie, są to bardzo ważne informacje mogące mieć istotny wpływ na interpretację otrzymywanych wyników, np. w dyskusji dotyczącej wygaszania emisji, która zawiera argumenty dotyczące dużych odległości pomiędzy poziomami energetycznymi w kropkach, które to wielkości zależą m.in. od rozmiaru kropek. Brak także w pracy dyskusji na temat rozkładu naprężeń w badanych kropkach. Według

mnie jest to dość istotna kwestia, ponieważ jednym z ciekawszych i ważniejszych osiągnięć prezentowanym w pracy jest wykorzystanie jonów Co^{2+} do analizy naprężeń w kropkach.

4. W kontekście wcześniejszej uwagi, w pracy zabrakło mi poszerzonej dyskusji na temat położenia domieszek w kropkach. Jedynie w jednym zdaniu na stronie 104 autor porusza tą problematykę pisząc, że rozszczepienie wynikające z oddziaływania wymiennego jonu z ekscytonem zależy od tego, jak bardzo centralnie leży jon w kropce. W tej części rozprawy, pojawiają się także liczby dla tego rozszczepienia 0.42, 0.27, 0.22. Czy można te wartości przypisać jakimś konkretnym pozycją jonu względem centrum kropki? Czy można oszacować w jakich położeniach najczęściej znajduje się domieszkowany jon i czy zależy to od jego rodzaju oraz parametrów wzrostu kropek?
5. W pracy zabrakło mi również schematu struktury energetycznej samych kropek kwantowych uwzględniających warstwę zwilżającą oraz warstwę kryjącą. Ułatwiłoby to lepsze zrozumienie niektórych ogólnych wyników diskutowanych w pracy. Dla przykładu, autor podczas wykonywania pomiarów czasu zaniku emisji stosował laser 405 nm (3 eV) natomiast podczas pomiarów spektroskopowych laser o długości fali 532 nm (2.3 eV). Wyniki otrzymane z eksperymentu czasowo rozdzielczego stanowiły potwierdzenie wniosków otrzymanych z pomiarów emisji. Czy w obu przypadkach mechanizm wzbudzania układu był jednakowy tj. zachodził bezpośrednio przez kropkę czy już przez barierę? Jeżeli mechanizmy były różne, to czy ma to jakiś wpływ na przeprowadzoną dyskusję? Czy dla tak różnych energii pobudzania skorygowano także moc pobudzania, tak aby zachowany był jednakowy strumień fotonów tak aby wyeliminować efekty ilościowe mogące mieć wpływ na interpretację wyników końcowych?
6. Za bardzo ważny wynik przedłożonej pracy uważam opracowanie i uproszczenie technologii otrzymywania kropek CdTe/ZnTe oraz otrzymanie takich struktur otrzymując niskie gęstości kropek. Autorowi udało się to uzyskać poprzez dwa podejścia: kontrolę temperatury nakładania warstwy CdTe oraz zmianę grubości warstwy CdTe. Zaproponowane przez autora rozwiązania przyspieszyły sam proces wzrostu oraz umożliwiły przeprowadzenie bardzo interesujących badań na pojedynczych strukturach. Autor pokazał, że systematyczna kontrola powyższych parametrów umożliwia obniżenie gęstości kropek. Nasuwa się tutaj jednak pytanie, jak zmiana powyższych parametrów wpływa na dystrybucję rozmiaru (morfologię) kropek (FWHM rozmiaru) oraz intensywność ich emisji (QY)? Czy poprawa tych parametrów (QY, FWHM) także postępuje korzystnie w tym samym kierunku jak obniżanie gęstości kropek?

7. Nie do końca zrozumiałą jest także dla mnie opis procesu optymalizacji procesu domieszkowania kropek tzw. procedura kalibracji strumieni molekularnych jonów manganu. Jak rozumiem, przeprowadzona na warstwach kalibracja pozwala określić dla zadanych parametrów procesu określony procent domieszki w warstwie. Z drugiej strony, wzrost warstw i kropek, jak mniemam, jest nieco innym procesem termodynamicznym wymagającym innych czasów depozycji i za pewne nieco innych parametrów procesu, tak aby otrzymać podobne parametry, w tym koncentracje domieszki? Czy taka sytuacja ma miejsce i jeżeli tak to jak zostało to uwzględnione w procesie wyznaczania koncentracji jonów w kropkach na podstawie wyników otrzymanych dla warstw? Zabrakło mi także w tej dyskusji wykresu zależności koncentracji domieszki (Mn^{2+} , Co^{2+}) w warstwie, w funkcji temperatury komórki efuzyjnej. Czy wykonano takie systematyczne badania w ramach optymalizacji procesu domieszkowania?
8. Zastosowana przez autora metodologia wyznaczania koncentracji domieszki pozwoliła mu opracować procedurę umożliwiającą wyznaczanie bardzo niskich stężeń domieszki na poziomie 0.022%. Z mojej wiedzy wynika, że określenie tak niskich koncentracji metodami bezpośrednimi nie jest zadaniem łatwym. Pojawia się jednak pytanie, czy dla wyższych koncentracji jonów, wyznaczonych zastosowaną przez autora procedurą wykonano także badania składu otrzymanych warstw, które potwierdziłyby wiarygodność wartości otrzymywanych metodą pośrednią?
9. Na stronie 58 pokazano dość interesujący wynik, że dla kropki z jonem i bez jonu czas życia nie ulega zmianie. Wynik ten potwierdza brak transferu energii od ekscytynu do kropki, co jest w zgodzie z brakiem wygaszania emisji ekscytynowej dla struktur domieszkowanych jonami magnetycznymi. Autor wyjaśnia otrzymany wynik, argumentując, że mamy najprawdopodobniej w badanym przypadku do czynienia z dyskretną naturą poziomów w kropce kwantowej i z brakiem rezonansowego sprzężenia poziomów kropki z poziomami jonu – brak rezonansowego transferu energii. Jak już wspomniano wcześniej, do takiej dyskusji przydałaby się informacja jakie są rozmiary kropek i jak wygląda dla nich struktura energetyczna i czy oczekiwane odległości pomiędzy poziomami są wystarczająco duże aby mogła zaistnieć proponowana sytuacja. Prezentowane wyniki zaniku emisji otrzymane zostały dla temperatury helowej. Czy były wykonane pomiary zaniku dla wyższych temperatur, gdzie zachodzić mógłby nierezonansowy transfer energii? Czy podobna sytuacja, tj. taki sam czas życia dla kropki z jonami i bez jonów, zachodzi dla kropek o innych rozmiarach? Dla jakich rozmiarów kropek, temperatur można spodziewać się transferu energii prowadzącego do

wygaszania emisji? W tej dyskusji, za niezmiernie interesujące uważałbym pokazanie wyników statystycznych badań czasów zaniku, podobnie jak autor wykonał dla innych parametrów fizycznych badanych kropek. Informacja o tym jak zmienia się czas zaniku emisji od kropki do kropki w ramach jednej struktury dałaby lepsze wyczucie jak bardzo przytoczony wynik jest reprezentatywny i może być porównany z wynikiem dla innej losowej kropki zawierającej jon domieszki.

Na koniec kilka dodatkowych, marginalnych uwag:

10. Według mnie temat rozprawy nie do końca odzwierciedla zawarte w niej wyniki, gdzie prezentowane są rezultaty badań dla dwóch rodzajów kropek kwantowych: CdTe/ZnTe oraz CdSe/ZnSe oraz dla dwóch różnych domieszek: jonów Co^{2+} oraz Mn^{2+} .
11. Na stronie 20 autor pisze, że podczas pomiarów optycznych zastosowana została niska moc pobudzania, tzn. jaka? Jaki strumień fotonów jest tutaj uznawany za mały? Czy można oszacować, ile przy takim strumieniu przypada średnio fotonów na kropkę?
12. W pracy nie do końca było dla mnie czytelne na jakiej podstawie zachodzi przypisanie obserwowanego sygnału kropce dokładnie z jednym jonem Co^{2+} . Czy widmo emisji ulegnie zmianie, gdy w kropce znajdzie się 2, 5, 10 jonów?
13. Rysunek 5.1 (a) przedstawia poziomy energetyczne jonu Co^{2+} policzone, gdy jon ten znajduje się w objętościowym materiale CdTe. Czy przedstawione na tym schemacie zero, w skali energii, odpowiada najwyższemu poziomowi energetycznemu pasma walencyjnego w kropce tak jak przedstawiono na rysunku czy jest to jedynie rysunek poglądowy?
14. Wydaje się, że Rys. 3.10 b zawiera błąd edytorski. W podanym na rysunku oznaczeniu koncentracji chodziło zapewne o X_{Co} , a nie o X_{Mn} .
15. Autor podaje referencję 8 jako przykład nanostruktur zawierających jony ziem rzadkich. Praca ta nie dotyczy jednak materiałów o jakich pisze autor, lecz nowego sposobu syntezy koloidalnych kropek kwantowych ZnSe.
16. Wszystkie niemal wyniki w pracy otrzymane zostały w temperaturach helowych. Zabrakło w podsumowaniu pracy choćby krótkiego komentarza wyjaśniającego czy obserwowane w pracy subtelne zjawiska w temperaturach helowych mają potencjał

aplikacyjny w realnej solotronice, która jak zakładam powinna być koncepcją działającą w temperaturach bliskich pokojowej.

Podsumowanie

Przedłożona do oceny praca jest pracą bardzo przemyślaną, spójną tematycznie pokazującą bardzo wnikliwe i szczegółowe zrozumienie przez autora procesów zachodzących w układach niskowymiarowych domieszkowanych jonami magnetycznymi. Co więcej, oprócz dyskusji wielu bardzo subtelnych zjawisk fizycznych, praca zawiera także szereg bardzo pragmatycznych i ważnych wniosków, sugestii dla technologów oraz rozwiązań technicznych. Umiejętność wyciągania takich pragmatycznych wniosków na podstawie zaawansowanych badań podstawowych nie jest łatwa i wymaga dużej dojrzałości badawczej i wnikliwego zrozumienia podejmowanej tematyki. Wnioski te zebrane zostały w sposób systematyczny w podsumowaniu rozprawy i ta część pracy stanowi dość wyjątkowe podsumowanie tak zaawansowanych badań podstawowych.

Za przełomowe w pracy uważam samo otrzymanie epitaksjalnych kropek o niskich gęstościach, a w szczególności kropek domieszkowanych jonami o niezerowym momencie orbitalnym tj. jonami Co^{2+} .

Bardzo ważnym i trudnym do otrzymania wynikiem eksperymentalnym zaprezentowanym w pracy, było zaobserwowanie częściowo zabronionych linii emisyjnych w kropkach z jonami Co^{2+} , pozwalające na wykorzystanie tego rodzaju jonów do analizy lokalnych naprężeń w kropkach.

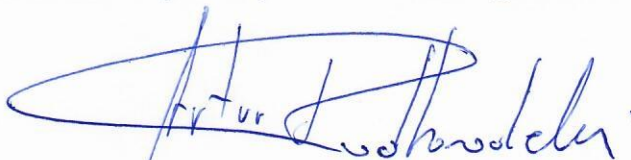
Za wyjątkowy w pracy uważam również rozdział czwarty, dotyczący statystycznej analizy parametrów układów kropek z jonami, gdzie autor badał rozkład takich parametrów jak rozszczepienie anizotropowe, $E_x - E_{xx}$, γ (przesunięcie diamagnetyczne), czynnik Landego (g) po rozkładzie kropek. Badania te pozwoliły także na oszacowanie średnich promieni ekscytonowych funkcji falowych, które jak się okazało są znacznie mniejsze niż te oszacowane na podstawie parametrów dla litych materiałów CdSe i CdTe.

W rozprawie zaproponowano również wiele własnych sposobów dotyczących rozwiązywania bieżących problemów badawczych oraz technicznych. Dla przykładu przytoczyć można metodę bazującą na porównywaniu pól magnetycznych, dla których występuje antykrosing stanów spinowych Co^{2+} w stanie początkowym zaburzonym obecnością ekscytonu w kropce oraz w stanie końcowym. Metoda ta pozwoliła autorowi na wyznaczenie stałej Landego dla kobaltu oraz parametru D .

Dorobek naukowy autora związany z rozprawą jest imponujący – 20 publikacji, w tym w tak renomowanych czasopismach jak *Nature Commun.*, *Phys.Rev.B*, *J.Appl.Phys.* Według mojej

oceny, jest to na tyle wybitny i spójny dorobek, że mógłby on stanowić podstawę do ubiegania się autora o tytuł doktora habilitowanego.

Mając na uwadze powyższe fakty stwierdzam, że rozprawa w znaczący sposób przekracza oczekiwania stawiane rozprawą doktorskim i powinna zostać nie tylko oceniona pozytywnie ale i wyróżniona, o co wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Uważam także, że tak znakomita rozprawa powinna zostać zgłoszona do wyróżnienia krajowego.

A handwritten signature in blue ink, reading 'Artur Podhorodecki'. The signature is stylized with a large, sweeping loop at the beginning and a long, horizontal stroke extending to the right.

Dr hab. Inż. Artur Podhorodecki, prof. PWr.

Katedra Fizyki Doświadczalnej, Politechnika Wrocławska