

Łukasz Kłopotowski

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Autoreferat

Spis treści

1	Wykształcenie i stopnie naukowe	2
2	Informacje o zatrudnieniu	2
3	Informacje o pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych	3
4	Wskazanie głównego osiągnięcia naukowego	4
4.1	Wprowadzenie — od epitaksji do nanostruktur	5
4.2	Właściwości i potencjalne zastosowania kropek kwantowych	7
4.3	Motywacja — kropki kwantowe z tellurku kadmu	12
4.4	Sterowanie stanem ekscytonowym w pojedynczej kropce kwantowej z tellurku kadmu	14
5	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	25
5.1	Badania prowadzone przed uzyskaniem tytułu doktora	25
5.2	Badania prowadzone po uzyskaniu tytułu doktora niezwiązane z tematyką rozprawy	26
5.3	Badania prowadzone po uzyskaniu tytułu doktora związane z tematyką rozprawy	32
5.4	Udział w projektach badawczych	33
5.5	Wygłoszone wykłady konferencyjne	33
5.6	Współpraca z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi	35
5.7	Stáže zagraniczne	35
5.8	Nagrody	36
6	Inna działalność	36
6.1	Działalność dydaktyczna	36
6.2	Działalność popularyzatorska	37
6.3	Działalność organizacyjna	37
6.4	Tworzenie warsztatu pracy	38

1 Wykształcenie i stopnie naukowe

- Stopień doktora nauk fizycznych: Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, 10 marca 2003 roku.
Tytuł rozprawy: *Magneto-optical Study of Exciton Tunneling in Asymmetric Double Quantum Well Structures*
Promotor: prof. dr hab. Michał Nawrocki
Praca obroniona z wyróżnieniem.
- Stopień magistra fizyki: Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, 30 października 1997 roku.
Tytuł rozprawy: *Wpływ potencjału lokalnego na rozszczepienie ekscytonowe w CdMnTe*
Promotor: prof. dr hab. Andrzej Twardowski
- Wykształcenie średnie: II Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Batorego w Warszawie

2 Informacje o zatrudnieniu

- 2014 — obecnie: asystent w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych, SL3, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
- 2004 — 2014: adiunkt w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych, SL3, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
- 2003 — 2004: staż podoktorski w Universidad Autónoma de Madrid w grupie prof. prof. Luis Viñi, Hiszpania
- 1997 — 2003: doktorant na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

3 Informacje o pracach naukowych i twórczych pracach zawodowych

Mój dorobek naukowy obejmuje 65 prac naukowych, w tym 55 opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora. Według bazy *ISI Web of Knowledge* na dzień 24 stycznia 2017:

- Współczynnik Hirscha wynosi $H = 12$
- Liczba cytowań (bez autocytowań) 346
- Sumaryczny *Impact Factor* 125

Wspomniane prace zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak:

- *Physical Review B* 11 prac
- *Nanotechnology* 2 prace
- *Applied Physics Letters* 4 prace
- *Journal of Applied Physics* 2 prace
- *RSC Advances* 2 prace
- *Nano Letters* 1 praca

Ponadto, jestem współautorem rozdziału w książce *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production* (Elsevier, 2012) zatytułowanego *Molecular Beam Epitaxy of Semimagnetic Quantum Dots*.

Inne formy publikacji twórczych prac naukowych:

- 40 referatów na konferencjach, w tym 27 wygłoszone osobiście, w tym 6 referatów zaproszonych.
- 60 plakatów, w tym 23 zaprezentowane osobiście.
- 12 seminariów wygłoszonych na polskich uczelniach.

Pełna lista publikacji znajduje się w załączniku 4.

4 Wskazanie głównego osiągnięcia naukowego

Jako główne osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 64, poz. 595 ze zmianami wskazuję jednotematyczny cykl publikacji pod tytułem

Sterowanie stanem ekscytonowym w pojedynczej kropce kwantowej z tellurku kadmu

- H1. **Ł. Kłopotowski**, M. Goryca, T. Kazimierczuk, P. Kossacki, P. Wojnar, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Dynamics of charge leakage from self-assembled CdTe quantum dots*, Applied Physics Letters **96**, 201905 (2010).
- H2. **Ł. Kłopotowski**, Ł. Cywiński, P. Wojnar, V. Voliotis, K. Fronc, T. Kazimierczuk, A. Golnik, M. Ravaro, R. Grousson, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Magnetic polaron formation and exciton spin relaxation in single $Cd_{1-x}Mn_xTe$ quantum dots*, Physical Review B **83**, 081306R (2011).
- H3. **Ł. Kłopotowski**, V. Voliotis, A. Kudelski, A. I. Tartakovskii, P. Wojnar, K. Fronc, R. Grousson, O. Krebs, M. S. Skolnick, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Stark spectroscopy and radiative lifetimes in single self-assembled CdTe quantum dots*, Physical Review B **83**, 155319 (2011).
- H4. K. Kukliński, **Ł. Kłopotowski**, K. Fronc, M. Wiater, P. Wojnar, P. Rutkowski, V. Voliotis, R. Grousson, G. Karczewski, J. Kossut, and T. Wojtowicz, *Tuning the inter-shell splitting in self-assembled CdTe quantum dots*, Applied Physics Letters **99**, 141906 (2011).
- H5. **Ł. Kłopotowski**, *Charging Effects in Self-Assembled CdTe Quantum Dots*, Acta Physica Polonica A **120**, 819 (2011).
- H6. **Ł. Kłopotowski**, Ł. Cywiński, M. Szymura, V. Voliotis, R. Grousson, P. Wojnar, K. Fronc, T. Kazimierczuk, A. Golnik, G. Karczewski, and T. Wojtowicz, *Influence of exciton spin relaxation on the photoluminescence spectra of semimagnetic quantum dots*, Physical Review B **87**, 245316 (2013).
- H7. **Ł. Kłopotowski**, K. Fronc, P. Wojnar, M. Wiater, T. Wojtowicz, and G. Karczewski, *Stark spectroscopy of CdTe and CdMnTe quantum dots embedded in n-i-p diodes*, Journal of Applied Physics **115**, 203512 (2014).
- H8. **Ł. Kłopotowski**, P. Wojnar, S. Kret, M. Parlińska-Wojtan, K. Fronc, T. Wojtowicz, and G. Karczewski, *Engineering the hole confinement for CdTe-based quantum dot molecules*, Journal of Applied Physics **117**, 224306 (2015).
- H9. **Ł. Kłopotowski**, P. Wojnar, Ł. Cywiński, T. Jakubczyk, M. Goryca, K. Fronc, T. Wojtowicz, and G. Karczewski, *Optical signatures of spin-dependent coupling in semimagnetic quantum dot molecules*, Physical Review B **92**, 075303 (2015).

4.1 Wprowadzenie — od epitaksji do nanostruktur

Rozwój technik epitaksjalnych w latach siedemdziesiątych XX wieku umożliwił wytwarzanie warstw półprzewodnikowych, których grubość można było kontrolować z dokładnością do pojedynczej warstwy atomowej. Metody te wykorzystano w pierwszej kolejności do wytwarzania heterozłączy oraz studni kwantowych — struktur, w których zaobserwowano kwantowanie ruchu nośników w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstwy. Odkrycia te spowodowały przełom w elektronice i optoelektronice. Pozwoliły na przykład na znaczne zmniejszenie rozmiarów tranzystorów i doprowadziły do zwiększenia wydajności laserów półprzewodnikowych. Dzisiejszą powszechność takich urządzeń jak tranzystory czy odtwarzacze CD i DVD, zawdzięczamy rozwojowi technik epitaksjalnych, który odbył się czterdzieści lat temu.

Obserwacja kwantowania ruchu w studniach kwantowych zainspirowała badaczy do wytwarzania i badania właściwości struktur, w których kwantowanie odbywałoby się także w dwóch i trzech kierunkach. W ten sposób zapoczątkowano rozwój nanotechnologii — dziedziny fizyki zajmującej się wytwarzaniem, badaniem i zastosowaniem obiektów półprzewodnikowych, których rozmiar porównywalny jest z elektronową długością fali de Broglie’a. Właściwości elektroniczne i optyczne tych *nanostruktur* opisywane są prawami mechaniki kwantowej. Wytworzenie takich struktur pozwoliło zaobserwować zjawiska związane z obniżoną wymiarowością, na przykład kwantowy efekt Halla.

Przedmiotem niniejszej rozprawy są kropki kwantowe, czyli nanostruktury w których ruch nośników jest skwantowany w trzech wymiarach. Jedne z pierwszych doniesień o próbach wytworzenia takich struktur pojawiły się w połowie lat osiemdziesiątych i dotyczyły prac nad studniami kwantowymi maskowanymi w procesie litografii, a następnie trawionymi w celu uzyskania uwięzienia bocznego [1, 2]. Trójwymiarowe kwantowanie stanów elektronów zostało zademonstrowane w pomiarze rezonansowego tunelowania przez taką strukturę [3]. Właściwości optyczne tych kropek okazały się jednak zdeterminowane przez stany powierzchniowe wprowadzone na skutek trawienia. Ich obecność obniżała wydajność fotoluminescencji poprzez wprowadzenie kanałów rekombinacji bezpromienistej i wygenerowanie nieporządku elektrostatycznego.

Drugą rodziną kropek kwantowych badanych w tym okresie były struktury tworzące się samoczynnie na niegładkim interfejsie studni kwantowej. Fluktuacje szerokości studni o rozmiarach podłużnych rzędu dziesiątek nanometrów powodowały lokalne obniżenie potencjału wiążącego nośniki i zarazem uwięzienie kwantowe w trzech wymiarach. Jedną z pierwszych obserwacji widma fotoluminescencji pojedynczej kropki zostały dokonane na właśnie takiej strukturze [4]. Posłużyły one następnie do zademonstrowania ich fundamentalnych właściwości optycznych. Pokazano, że linie emisyjne charakteryzują się małą szerokością [4] wynikającą z zerowymiarowej gęstości stanów i w konsekwencji wyłączonego oddziaływania z fononami [5]. Zademonstrowano, że anizotropia kształtu kropki skutkuje rozszczepieniem energetycznym i liniową polaryzacją linii [6]. Pokazano, jak pole elektryczne powoduje przesuwanie linii spowodowane kwantowym zjawiskiem Starka i jak wywołuje poszerzenie linii przez skrócenie czasu życia [7]. Zmierzono także czas koherencji ekscytanu [8]. Pomimo tych sukcesów, kropki tworzące się na fluktuacjach szerokości studni nie nadają się ani do zastosowań praktycznych, ani do bardziej zaawansowanych badań. Niemożliwe jest kontrolowanie ich morfologii, a płytki potencjał wiążący prowadzi do łatwej termicznej jonizacji nośników, więc właściwości tych kropek mogły być badane jedynie w temperaturach poniżej kilkudziesięciu kelwinów.

Trzecią metodą wytwarzania uwięzienia trójwymiarowego przez modyfikację potencjału studni kwantowej jest bramkowanie elektrostatyczne dwuwymiarowego gazu elektronowego [9]. Napylenie elektrod na powierzchni próbki z modulacyjnie domieszkowaną studnią kwantową pozwala nie tylko wytwarzanie potencjału wiążącego, ale również sterowanie liczbą nośników uwięzionych w takich kropkach. Badania nad takimi strukturami pozwoliły zaobserwować blokadę kulombowską [9], a także elektrycznie sterować obsadzeniami w podwójnych i potrójnych kropkach. Co ważniejsze, dokonano na tych strukturach pomiaru czasu dekoherencji spinu elektronu. Prace te prowadzono z myślą o zastosowaniu kropek w obliczeniach kwantowych. Wykazały one możliwość

inicjalizacji i koherentnej kontroli stanu jednoelektronowego, a więc operacji na pojedynczym bicie kwantowym (kubicie) [10]. Jakkolwiek badania kropek bramkowanych elektrostatycznie przyczyniły się do wielkiego rozwoju wiedzy o inżynierii zjawisk spinowych w półprzewodnikach [11], właściwości optyczne takich struktur nie były badane ze względu niejako na samą naturę uwięzienia kwantowego generowanego jedynie dla nośników jednego ładunku.

Strukturami z którymi wiązano wielkie nadzieje w kontekście urządzeń umożliwiających *optyczną* manipulację i odczyt kwantowych właściwości nośników są kropki hodowane epitaksjalnie tzw. metodą Stranskiego–Krastanowa [12]. Wzrost taki odbywa się, gdy na materiał A nakładana jest warstwa materiału B o większej stałej sieci. W konsekwencji niedopasowania sieciowego, początkowo materiał B rośnie pseudomorficznie — w formie silnie naprężonej dwuosiowo warstwy. Akumuluje się zatem w tej warstwie energia odkształcenia sprężystego (energia elastyczna) i powyżej pewnej grubości krytycznej jej obniżenie odbywa się kosztem wytworzenia dyslokacji. W określonych warunkach, dla grubości warstwy materiału B poniżej grubości krytycznej, możliwa jest relaksacja energii elastycznej kosztem energii powierzchniowej — związanej z zerwanymi wiązaniami na powierzchni materiału B. Mechanizm taki prowadzi do powstania trójwymiarowych wysp na powierzchni dwuwymiarowej zwanej warstwą zwilżającą. Ponieważ ruch atomów materiału B jest wewnątrz wyspy swobodny, naprężenia zostają częściowo zreleaksowane i stała sieci w górnej części wyspy dąży do wartości charakterystycznej dla materiału B.

Kropki otrzymywane metodą Stranskiego–Krastanowa, czyli tzw. kropki samoorganizujące się, charakteryzują się doskonałymi właściwościami optycznymi. Ich umieszczenie wewnątrz matrycy innego, litego półprzewodnika umożliwia dodatkowe sterowanie ich właściwościami. Na przykład, odpowiedni dobór materiału bariery pozwala na strojenie głębokością potencjału wiążącego. Wyhodowanie kropki w strukturze fotonicznej daje możliwość kontrolowania czasu życia ekscytynu poprzez zjawisko Purcella. Dodatkowo, pola naprężeń tworzące się bariery pokrywającej jedną warstwę kropek powodują nukleację kropek silnie skorelowanych przestrzennie w warstwie powyżej [13]. Umożliwia to wytworzenie par kropek sprzężonych [14], a nawet superkryształów z kropek [15]. Ponadto, depozycja elektrod na powierzchni litego półprzewodnika pozwala na przykładanie pola elektrycznego i badania zjawisk ładowania [16, 17], kwantowego efektu Starka [18, 19, 20], a także uzyskanie diód świecących. Badania opisane w niniejszym referacie zostały przeprowadzone na kropkach otrzymanych metodą Stranskiego–Krastanowa. Przed omówieniem ich podstawowych właściwości i potencjalnych zastosowań, opiszę dwie inne metody otrzymywania kropek kwantowych z zaznaczeniem ich przewag nad kropkami samoorganizującymi się.

Podstawowa wada metody Stranskiego–Krastanowa jest związana ze spontanicznym tworzeniem się kropek. Nukleacja kropki odbywa się w tam, gdzie lokalna gęstość atomów materiału B przekracza wartość krytyczną. Bardzo trudne jest zatem pozycjonowanie kropek samoorganizujących się. Czynnikiem utrudniającym badania i zastosowania w optoelektronice jest także duża niejednorodność zespołu kropek przekładająca się na znaczne poszerzenie widma fotoluminescencji. Rozrzut rozmiaru kropek, a także zmienny stopień interdyfuzji materiału A do wnętrza kropki powodują niejednorodność rozkładu energii uwięzienia. Jedną z metod zastosowanych do rozwiązywania powyższych problemów jest hodowanie kropek wewnątrz drutów kwantowych uzyskiwanych w procesie para—ciecz—ciało stałe (ang.: vapor—liquid—solid, VLS) [21]. Katalizatorem wzrostu w procesie VLS są nanowyspy, zazwyczaj ze złota, które tworzą eutektykę z materiałem podłoża. Dostarczanie materiału w fazie gazowej powoduje jego rozpuszczanie się w złotej kropce, wytworzenie roztworu przesyconego, a następnie krystalizację z niego nanodrutu poniżej katalizatora. Zatem, zarówno rozmiar jak i położenie nanodrutów mogą być precyzyjnie kontrolowane przez wytwarzanie złotych wysp na przykład metodą litografii elektronowej. Wyhodowanie kropek w takich pozycjonowanych nanodrutach umożliwia uzyskanie regularnych sieci kropek [22]. Dodatkową zaletą kropek wyhodowanych w nanodrutach jest większa wydajność zbierania fotonów ze struktur o kształcie powodującym ukierunkowanie emisji [23]. Dla kropek

samoorganizujących się, alternatywnym podejściem zwiększającym kierunkowość emisji światła jest wielostopniowe wytwarzanie struktur fonicznych.

Osobną rodziną kropek kwantowych są tzw. kropki koloidalne uzyskiwane na drodze reakcji chemicznej w roztworze [24]. Głównym źródłem procesów rekombinacji bezpromienistej są stany powierzchniowe, które jednak można pasywować hodując półprzewodnikową otoczkę wokół rdzenia kropki lub otaczając ją materiałem organicznym. Metody te zapewniają wysoką wydajność kwantową tych kropek. Ponadto, ich rozmiar jest znacznie mniejszy niż kropek samoorganizujących się — kropki te mają średnice między ~ 2 , a ~ 10 nm, co pozwala na sterowanie energią fotoluminescencji w całym zakresie widzialnym przez strojenie energii uwięzienia kwantowego. W rezultacie kropki koloidalne znajdują zastosowanie w diodach świecących (tzw. QLEDs) i w wyświetlaczach. Dodatkowo, kropki te można także łatwo funkcjonalizować, więc znalazły zastosowanie jako selektywne markery biologiczne.

4.2 Właściwości i potencjalne zastosowania kropek kwantowych

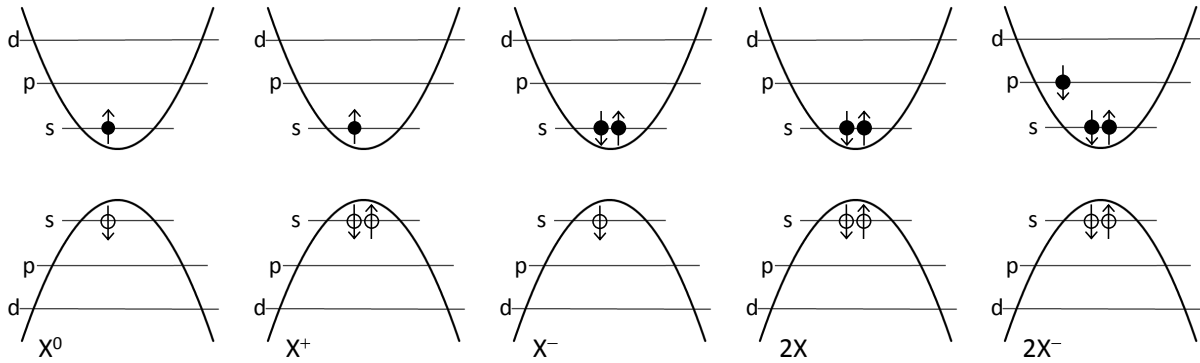
W tym miejscu przedstawię pewne podstawowe właściwości kropek kwantowych i wynikające z nich możliwe zastosowania. Rozdział ten ma służyć za tło, na którym zaprezentowane zostaną dokonania opisane w publikacjach stanowiących przedmiot niniejszej rozprawy.

Jak wspominałem powyżej, rozmiar kropek kwantowych porównywalny z długością fali de Broglie’a elektronu skutkuje kwantyzacją ruchu w trzech wymiarach. Gęstość stanów staje się zatem dyskretna. W konsekwencji, oddziaływanie nośników z otoczeniem jest znacznie osłabione w porównaniu do struktur o wyższej wymiarowości, np. do studni kwantowych. Charakterystycznym przejawem odsprężenia nośników od otoczenia jest istotne zmniejszenie szerokości linii fotoluminescencji [4, 25]. W przypadku studni, ważnym wkładem do szerokości linii jest rozpraszanie nośników na fononach. Dla nośników w kropkach, oddziaływanie to jest istotnie osłabione, [5] gdyż ze względu na dyskretną gęstość stanów elektronowych brakuje stanów końcowych do których rozpraszanie mogłoby nastąpić. W rezultacie szerokość linii jest głównie konsekwencją czasowych fluktuacji otoczenia elektrostatycznego kropki wpływającego na energię ekscytanu przez kwantowy efekt Starka [26]. W temperaturach poniżej ~ 20 K, szerokości linii spektralnych dla kropek z InAs tylko nieznacznie przekraczają granicę wyznaczoną przez radiacyjny czas życia. Wskazuje to na prawie całkowite wyłączenie oddziaływania nośników z fononami w niskich temperaturach.

Dyskretna gęstość stanów elektronowych pozwala także na wykorzystanie kropek jako nieklasycznych źródeł światła. Ponieważ w czasie jednego cyklu pobudzenia w kropce może znajdować się tylko jeden ekscyton neutralny, na cykl pobudzenia przypada zatem dokładnie jeden foton. Pozwala to na zastosowanie kropek jako źródeł pojedynczych fotonów na żądanie [27]. Fotony emitowane z kropek podlegają innej statystyce niż fotony emitowane przez źródła termiczne czy lasery. Źródła jednofotonowe są konieczne do realizacji protokołów kryptografii kwantowej, np. protokołu BB84 w którym przesyła się ciągi fotonów o określonych polaryzacjach w określonych bazach. W warunkach laboratoryjnych BB84 można zrealizować przez osłabianie źródła laserowego emitującego fotony podlegające statystyce Poissonowskiej, ale w takim wypadku zawsze ma się do czynienia z prawdopodobieństwem emisji więcej niż jednego fotonu w cyklu. Źródła te są także naturalnie bardzo słabe. Kropki jako źródła jednofotonowe są zatem bardzo obiecującymi obiektami do realizacji rzeczywistych urządzeń.

Konsekwencją wzrostu epitaksjalnego jest asymetria kształtu kropek samoorganizujących się. Ich rozmiary podłużne (w płaszczyźnie wzrostu) wynoszą około 10–30 nm, podczas gdy wysokości są w granicach 2–5 nm. Kształt, w zależności od warunków wzrostu, może przypominać piramidę lub kopułę/soczewkę. Przyjmuje się, że dla kierunku wzrostu (osi z) potencjał wiążący dany jest przez prostokątny potencjał studni kwantowej, dla kierunków zaś w płaszczyźnie (x i y) przyjmuje się potencjał paraboliczny $V(x, y) = V_0 + m_*\omega^2(x^2 + y^2)$ dla nośnika o masie m_* . Struktura poziomów jednocząstkowych składa się zatem z równoodległych stanów oscylatora harmonicznego $E_{n_x, n_y} = \hbar\omega(n_x + n_y + 1)$ — patrz rysunek 1. Kwantowanie wzdłuż osi z powoduje powtórzenie tej struktury w wyższych energiach, ale ze względu na znacznie mniejsze

rozmiary kropek w kierunku wzrostu stany te (jeśli istnieją) leżą w bardzo wysokich energiach i są zazwyczaj pomijane. Symetria obrotowa potencjału wiążącego w płaszczyźnie sprawia, że z-owa składowa orbitalnego momentu pędu jest dobrą liczbą kwantową i w związku z tym kolejne stany związane z kwantyzacją w płaszczyźnie kropki oznaczane są literami s , p , d , f ,... w analogii to fizyki atomowej. Uwzględniając spin, degeneracja kolejnych powłok wynosi 2, 4, 6, 8,... a zatem jest mniejsza niż dla atomów. Zmniejszona degeneracja związana jest ze zmniejszoną symetrią w stosunku do atomów, spowodowana anizotropią pomiędzy kierunkiem w płaszczyźnie i wzdłuż osi wzrostu kropki.¹



Rysunek 1: Przykładowe konfiguracje spinowe dla pięciu kompleksów ekscytonowych opisanych pod rysunkami. Ciemne (jasne) punkty oznaczają elektrony (dziury). Parabole schematycznie obrazują potencjał wiążący w płaszczyźnie kropki. Równo odległe stany związane oznaczone są zgodnie z konwencją atomową — patrz tekst.

Rozszczepienie pomiędzy powłokami zdefiniowane jako Δ_{sp} jest zatem miarą rozmiaru bocznego kropki. Wartości Δ_{sp} można zmierzyć w fotoluminescencji poprzez zwiększanie gęstości pobudzenia i tym samym obsadzanie wyższych powłok.² Pomiar Δ_{sp} służył jako narzędzie do testowania metod kontroli uwięzienia kwantowego w procesie wzrostu lub poprzez późniejszą obróbkę.

Dla małych mocy pobudzenia, gdy tylko powłoki s są obsadzone, w danej kropce kwantowej możliwe jest wykreowanie jednego z czterech kompleksów ekscytonowych: ekscytynu neutralnego (pary elektron—dziura, X^0), ekscytynu naładowanego ujemnie (gdy w kropce znajdują się dwa elektrony i dziura, trionu X^-), ekscytynu naładowanego dodatnio (dwie dziury i elektron, trionu X^+) oraz bieksytynu (dwie pary elektron—dziura, $2X$). Przykładowe konfiguracje spinowe tych kompleksów przedstawione są na rysunku 1. Ponieważ wychwyt nośników jest przypadkowy i odbywa się na skali czasu dużo krótszej niż czas integracji w pomiarze fotoluminescencji (~ 1 s), przejścia optyczne związane z tymi kompleksami współlistnieją. Identyfikacja poszczególnych przejść optycznych jest nietrywialna, gdyż w zależności od morfologii kropki hierarchia energii wiązania poszczególnych kompleksów może znacząco się różnić. Na podstawie widm fotoluminescencji definiuje się tzw. przesunięcie spektroskopowe ΔE_χ dla danego kompleksu χ , jako różnicę energii rekombinacji pary elektron—dziura w X^0 i w kompleksie χ : $\Delta E_\chi = E(X^0) - E(\chi)$. Wartości ΔE_χ zależą od siły oddziaływań kulombowskich między nośnikami w stanie początkowym i końcowym przejścia optycznego. Przesunięcia spektroskopowe można obliczyć uwzględniając oddziaływania między nośnikami w przybliżeniu Hartree-Focka. Dla kompleksów utworzonych z nośników z powłoki s , uzyskuje się [30]:

¹Dyskusja tu przedstawiona sugeruje, że symetria kropek jest cylindryczna. W rzeczywistości biorąc pod uwagę symetrię krystaliczną oraz anizotropię naprężeń i kształtu, symetria jest obniżona co skutkuje dodatkowym zniesieniem degeneracji. Dla stanu podstawowego ekscytynu, anizotropowe oddziaływanie wymienne elektron—dziura wywołuje rozszczepienie zmieszanych stanów spinowych i liniową polaryzację linii emisyjnych. [6, 28, 29]

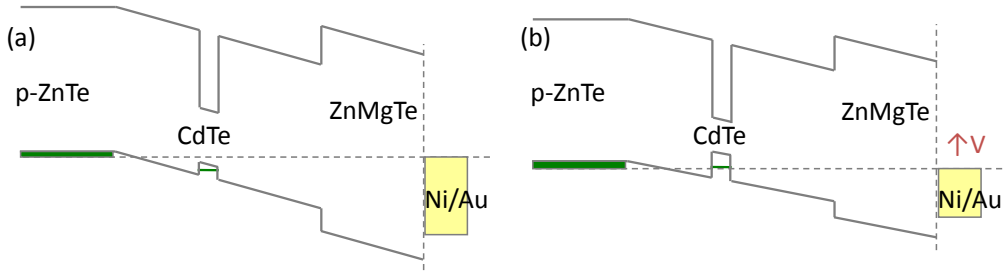
²Alternatywnie informację o Δ_{sp} można uzyskać z badań spektroskopii pojemnościowej obserwując maksima związane z obsadzaniem kropek kolejnymi elektronami. Metoda ta dostarcza dodatkowych informacji o skali energii związanej z blokadą kulombowską.

$$\begin{aligned}
\Delta E_{X^+} &= V_{eh} - V_{hh} \\
\Delta E_{X^-} &= V_{eh} - V_{ee} \\
\Delta E_{2X} &= 2V_{eh} - V_{hh} - V_{ee} ,
\end{aligned} \tag{1}$$

gdzie V_{ij} oznacza całkę kulombowską dla oddziaływania nośników i i j opisanych jednocząstkowymi funkcjami falowymi $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ i $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$: $V_{ij} = e^2 \int \int |\varphi_i|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_j|^2 d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j$, gdzie $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Ów prosty opis pozwala jakościowo przewidzieć sekwencję przejść dla większości kropek kwantowych z InAs. Zazwyczaj dziura jest silniej związana niż elektron, gdyż charakteryzuje się większą masą i zatem $V_{hh} > V_{eh} > V_{ee}$. Istotnie, najczęściej obserwuje się, że $E(X^+) > E(X^0) > E(X^-)$ [16, 17, 31, 32]. W opisie wyższych stanów ładunkowych należy uwzględnić także energie oddziaływań wymiennych między nośnikami prowadzących do pojawienia się multipletów przejść optycznych związanych z różnymi konfiguracjami spinowymi w stanie początkowym i/lub końcowym. Przybliżenie Hartree—Focka nie uwzględnia zjawisk korelacji kulombowskich, które przesuwają przejścia optyczne w stronę niskich energii [31, 30]. Zjawiska te, jak pokażę w niniejszym referacie, są kluczowe dla zrozumienia sekwencji linii widmowych dla kropek z tellurku kadmu.

Umieszczenie kropki w warstwie zubożonej diody Schottky’ego pozwala na badanie stanów ładunkowych kropki i identyfikację związanych z nimi przejść optycznych. Kontrolowane ładowanie kropki kolejnymi nośnikami odbywa się przez wstrzykiwanie nośników z rezerwuaru — warstwy domieszkowej (patrz rysunek 2). Napięcie przyłożone do bramki metalicznej steruje względnym położeniem poziomu Fermiego E_F i stanów związanych w kropce. Dostrojenie E_F do rezonansu ze stanem w kropce i obniżenie bariery tunelowej skutkuje wstrzyknięciem elektronu z rezerwuaru do kropki. Nośniki wstrzykiwane są sekwencyjnie, po jednym, na skutek zjawiska blokady kulombowskiej: obsadzenie kropki elektronem podnosi barierę elektrostatyczną na dostarczenie kolejnego elektronu. Pierwszej obserwacji tego zjawiska na kropkach samoorganizujących się dokonano w pomiarach spektroskopii pojemnościowej na zespole kropek [33]. Nieco później, ładowanie kropki kolejnymi elektronami zostało pokazane w pomiarze fotoluminescencji pojedynczej kropki [16]. W funkcji napięcia przyłożonego do metalicznej bramki widmo ulega progowym zmianom przy każdym akcie ładowania kolejnym nośnikiem. Ostre przejścia są konsekwencją renormalizacji energii emisji przy każdej zmianie obsadzenia kropki. Stany ładunkowe mogą współistnieć, gdy sprzężenie tunelowe między rezerwuarem i kropką jest słabe i czas tunelowania jest dłuższy niż czasy życia poszczególnych kompleksów ekscytonowych [34]. Kontrola stanu ładunkowego kropek samoorganizujących otworzyła ogromne pole badań tych nanostruktur. Analiza widm fotoluminescencji dla określonych stanów ładunkowych pozwoliła na zbadanie w jaki sposób obsadzone są kolejne stany związane i jakie konfiguracje spinowe stanowią stan podstawowy [32]. W przypadku atomów decydują o tym odpowiednio reguły Madelunga i Hunda. Dla kropek samoorganizujących się pokazano, że reguły te są spełnione dla elektronów, natomiast dla dziur obserwuje się silne odstępstwa związane z silnym odpychaniem między tymi nośnikami. Struktury do sterowania stanem ładunkowym wykorzystano ponadto do wytworzenia stabilnego stanu, w którym kropka zawiera dokładnie jeden nośnik. Układy takie badano ze względu na możliwe wykorzystanie spinu pojedynczego nośnika jako kubit [35, 36]. Istotnie, badając przejścia optyczne w układzie nośnik—trion zademonstrowano pełną koherentną kontrolę takiego kubit [37]. Odkryto, że dekoherencja takiego kubit pochodzi od nadsubtelnego oddziaływania nośnika ze spinami jąder atomów budujących kropkę, które stanowią źródło fluktuującego efektywnego pola magnetycznego [38, 39]. Podjęto zatem próbę uzyskania kontroli nad spinami jądrowymi. Przygotowanie kropki zawierającej dokładnie jeden nośnik pozwoliło zademonstrować transfer polaryzacji spinowej między elektronem a jądrami [40, 41]. Badania te pozwoliły także stwierdzić, że oddziaływanie nadsubtelne dziur jest około 10 razy mniejsze niż elektronów [42].³

³Początkowo oczekiwano, że dekoherencja przez oddziaływanie dziur z jądrami atomowymi będzie zaniedby-



Rysunek 2: Schemat wygięcia ekstremów pasm w diodach typu p - i -Schottky stosowanych w opisywanych tu badaniach. Rezerwuarem dziur jest w tym wypadku ZnTe typu p . Kropki z CdTe umieszczone są w barierze z ZnTe. Bramkę Schottky'ego stanowi warstwa niklu i złota. W praktyce, między kropkami a złączem Schottky'ego stosowaliśmy dodatkową barierę z $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ zapobiegającą ucieczce nośników do metalu. (a) Przyłożenie wysokiego napięcia zaporowego powoduje, że poziom Fermiego leży powyżej stanu związanego dziury w kropce. (b) Przyłożenie mniejszego napięcia pozwala doprowadzić dziurowy stan związany do rezonansu z poziomem Fermiego. Umożliwia to wtunelowanie dziury z rezerwuaru do kropki przez oddzielającą je trójkątną barierę.

Umieszczenie kropki kwantowej w strukturze diody nie tylko umożliwiło precyzyjne strojenie stanu ładunkowego. Pozwoliło także np. na obserwację kwantowego zjawiska Starka — przesuwania się w polu elektrycznym linii spektralnych [18, 7, 19, 43, 20]. Analiza ilościowa tego zjawiska dostarczyła następnie informacji o rozkładzie ładunku wewnątrz kropki będącym konsekwencją określonej morfologii. Odkryto, że pod nieobecność pola elektrycznego środki ciężkości funkcji falowych elektronu i dziury są odseparowane w kierunku pionowym [43]. Ponadto, badania zjawiska Starka dla różnych stanów ładunkowych wykazały jak zmienia się rozkład ładunku wobec dodawania kolejnych nośników [20].

Przyłożenie odpowiednio dużego pola elektrycznego powoduje dysocjację wytworzonego w kropce ekscytynu i wytunelowanie jednego z nośników poza kropkę. Ponowne wstrzyknięcie nośnika z rezerwuaru przez przyłożenie pola elektrycznego w przeciwnym kierunku prowadzi do rekombinacji i emisji fotonu. Synchronizacja impulsów optycznych i elektrycznych umożliwiła kontrolowaną elektrycznie dysocjację ekscytynu, separację elektronów i dziur, i ich składowanie. Zademonstrowano składowanie ładunku w kropkach przez czas rzędu sekund, przewyższający około miliard razy czas życia ekscytynu [44]. Możliwość ta została następnie wykorzystana do zapisania polaryzacji spinowej elektronu, a następnie jej odczyt przez elektryczne wstrzyknięcie dziury i rejestrację polaryzacji światła wynikającej z jej anihilacji z elektronem [45]. Oprócz badań tych procesów w kontekście zapisu informacji w kropkach, zapis i odczyt stanu spinowego pozwolił na zbadanie mechanizmu relaksacji energetycznej (podłużnej) między rozszczepionymi stanami spinowymi. Na podstawie zależności czasu relaksacji T_1 od pola magnetycznego wykazano, że proces ten zdominowany jest przez rozpraszanie na fononach udozwolone oddziaływaniem spinowo—orbitalnym [45, 46].

Dodatkowe możliwości sterowania stanem nośników w kropce kwantowej daje umieszczenie w strukturze diody pary kropek sprzężonych. Przyłożenie pola elektrycznego pozwala na dostrojenie stanów nośników w kropkach do rezonansu, w którym sprzężenie tunelowe prowadzi do hybrydyzacji funkcji falowej na obie kropki [14, 47]. Używając analogii kropki do atomu, układ kropek sprzężonych można porównać do cząsteczki. W rezonansie funkcje falowe nośnika w sąsiednich kropkach mieszają się i przyjmują parzystą i nieparzystą formę, które odpowiadają stanowi wiążącemu i antywiązącemu. W pomiarze fotoluminescencji wytworzenie takiego stanu molekularnego przejawia się pojawieniem się unikającego przecięcia przejść optycznych związanych z ekscytonem skośnym (elektron i dziura w sąsiednich kropkach) i prostym (nośniki w tej samej kropce). Wytworzenie molekuł kropkowych (ang.: quantum dot molecules, QDM)

walna, gdyż orbitale dziurowe zbudowane są z orbitali o symetrii p budujących pasmo walencyjne, więc prawdopodobieństwo znalezienia tego nośnika w miejscu jądra jest mała.

pozwoili na dodatkowe możliwości manipulacji orbitalną funkcją falową nośników. Optyczna manipulacja takim stanem została zademonstrowana i w szczególności pokazano, jak wytworzyć stan splątany dwóch elektronów [48]. Pokazano także, że obecność nośnika w kropce w jednej warstwie wpływa na energie przejść z sąsiedniej kropki. Zademonstrowano zatem coś w rodzaju sterowanej bramki logicznej, albo dynamiki warunkowej, w której wynik pomiaru na jednym układzie zależy od stanu drugiego układu [49].

Atrakcyjnym układem do badań nad manipulacją stanem spinowym w nanoskali są kropki kwantowe zawierające jony magnetyczne. Historycznie pierwszymi takimi nanostrukturami były kropki kwantowe ze związków pierwiastków grup II i VI z jonami manganu izoelektronowo podstawiającymi kation grupy II [50]. W połowie wypełniona elektronami powłoka d^5 jonów Mn^{2+} wprowadza do sieci półprzewodnika moment magnetyczny. Oddziaływanie wymienne między spinem jonu $S = 5/2$, a spinem nośników pasmowych prowadzi do gigantycznego wzmocnienia zjawisk magnetoptycznych. Na przykład rozszczepienie stanów ekscytonowych w polu magnetycznym może stukrotnie przekraczać rozszczepienie wynikające z bezpośredniego oddziaływania nośników z polem (dla odpowiednio wysokiej koncentracji jonów i odpowiednio niskiej temperatury).

Ostateczną granicą miniaturyzacji urządzeń do przetwarzania informacji byłby zapis i odczyt informacji zakodowanej w pojedynczym atomie. Dla kropek z tellurku kadmu z *dokładnie jednym* jonem Mn^{2+} pokazano, że oddziaływanie jon–ekscyton prowadzi do pojawienia się w widmie fotoluminescencji charakterystycznego sekstetu linii pochodzących od sześciu rzutów jego spinu na oś kwantyzacji [51]. Pokazano ponadto, że spin jonu można (do pewnego stopnia) zorientować optycznie i zmierzyć jego czas relaksacji [52, 53]. Pojawiły się także pierwsze doniesienia o elektrycznym sterowaniu stanem spinowym jonu poprzez jego sprzęganie ze spinem wstrzykniętego elektrycznie nośnika [54].

Zupełnie inne właściwości wykazują kropki zawierające dużą (>20) liczbę jonów Mn^{2+} . W tym wypadku fluktuacje stanu spinowego prowadzą do istotnego poszerzenia linii spektralnej poprzez oddziaływanie zmiennego w czasie sumarycznego spinu jonów $\mathbf{S}$ ze spinem ekscytonu [55]. Zatem, stan spinowy jonów jak i jego fluktuacje odzwierciedlone są w widmie fotoluminescencji. Pozwala to zbadać, jak fluktuacje stanu spinowego zależą od czynników zewnętrznych. Pokazano na przykład, że przyłożenie pola magnetycznego powoduje zmniejszenie fluktuacji: gdy energia Zeemana pomiędzy rozszczepionymi stanami spinowymi zespołu jonów staje się większa niż energia wzbudzeń termicznych, fluktuacje przestają być możliwe [55]. Oddziaływanie spinu ekscytonu z $\mathbf{S}$ prowadzi także do innego zjawiska interesującego ze względu na możliwość wykorzystania go do przetwarzania informacji. Otóż układ ekscyton–zespół jonów minimalizując energię oddziaływania wymiennego wytwarza spontanicznie namagnesowanie jonów manganu, czyli maksymalizuje $\mathbf{S}$. W konsekwencji w obrębie funkcji falowej ekscytonu tworzy się chmura namagnesowania zwana ekscytonowym polaronem magnetycznym [50]. Jego właściwości statyczne i dynamiczne badano, również w strukturach o wyższej wymiarowości, poprzez rejestrację przesunięcia energetycznego linii ekscytonowej [56]. Obniżanie energii tego przejścia wiązano z wytwarzaniem się polaronu. W przypadku studni kwantowych na obniżenie energii związane z pojawianiem się namagnesowania nakładał się efekt związany z lokalizacją ekscytonu [57]. Badania nad polaronami w kropkach kwantowych pozwalały na uwolnienie się od tego zjawiska, gdyż wykreowany zero-wymiarowy ekscyton jest naturalnie zlokalizowany w kropce. Zademonstrowano zatem spontaniczne wytwarzanie się namagnesowania w kropkach oraz oszacowano jego czas formowania [58]. Z punktu widzenia badań nad fundamentalnymi zjawiskami magnetycznymi w nanoskali, a także dla zastosowań w elektronice spinowej interesująca perspektywą byłoby kontrolowane wytwarzanie namagnesowania w kropce polem elektrycznym albo światłem. Prace teoretyczne pokazały, że wielkość spontanicznego namagnesowania zależy silnie od obsadzenia kropki nośnikami. Dla pełnej powłoki dla której całkowity spin nośników $s = 0$ namagnesowanie oczywiście znika, a maksymalizuje się dla powłoki wypełnionej w połowie [59]. Zatem kontrola stanu ładunkowego powinna pozwolić na elektryczne sterowanie namagnesowaniem w kropce

kwantowej. Ponadto, prace doświadczalne nad zespołem kropek pokazały, że pobudzanie ekscytónów światłem spolaryzowanym kołowo prowadzi do pojawienia się namagnesowania o określonej orientacji względem osi kwantyzacji [60]. Efekt ten sugeruje, że w określonych sytuacjach czas życia spinu ekscytónu w kropce jest dłuższy niż czas tworzenia się polaronu. Aby uzyskać dokładny opis tych zjawisk konieczne było zbadanie dynamiki formowania się polaronu w pojedynczych kropkach.

W niniejszym referacie zostaną przedstawione wyniki badań nad kropkami z CdTe domieszkowanymi wieloma jonami manganu. Dla porządku należy wspomnieć, że nie jest to jedyny układ materiałowy badany w kontekście zapisu informacji w stanie kropki i ogólnie zjawisk magneto-optycznych w kropkach. Badano na przykład kropki z InAs z pojedynczymi jonami manganu [61]. Okazało się, że wykazują one zupełnie inne właściwości spektroskopowe, gdyż domieszka manganu nie jest izoelektronowa, a wprowadza zlokalizowaną dziurę. W innych niż CdTe związkach grup II i VI bardzo długo uważano, że wprowadzenie manganu spowoduje dramatyczne zmniejszenie efektywności fotoluminescencji przez transfer energii do elektronów powłoki d i wyświecanie przez przejście wewnątrzjonowe. Istotnie, badania nad kropkami z CdSe z jonami Mn^{2+} prowadzono na próbkach ze starannie projektowaną strukturą energetyczną, aby zapewnić, że energia przejścia z kropek znajduje się poniżej przejścia wewnątrzjonowego [58]. Okazuje się jednak, że wprowadzenie *jednej* domieszki nie powoduje modyfikacji czasu życia ekscytónu, a zatem transfer wzbudzenia do niej jest na tyle mało wydajny, że nie wpływa na efektywność świecenia [62]. Pokazano także, że możliwe jest wprowadzenie do kropek ze związków II – VI jonów innych niż mangan: kobaltu, żelaza, chromu i miedzi.

4.3 Motywacja — kropki kwantowe z tellurku kadmu

Nadrzędnym celem badań opisywanych w niniejszej rozprawie było uzyskanie kontroli nad stanem nośników w kropkach z tellurku kadmu. Taka możliwość leży u podstaw zaawansowanych urządzeń dla których kropki zostały zaproponowane jako aktywne medium. Uzyskanie takiej kontroli stanowi również osiągnięcie samo w sobie: dowodzi możliwości sterowania właściwościami elektronowymi, magnetycznymi, spektroskopowymi nanoobjektów. Pokazuje, że właściwości kwantowe materii mogą być „szyte na miarę” według potrzeb i przy zastosowaniu technik wytwarzania kryształów półprzewodnikowych i ich późniejszej strukturyzacji. Tym samym, osiągnięcie kontroli nad stanem nośników w kropkach nadaje układom półprzewodnikowym przewagę nad naturalnymi nanostrukturami, takimi jak atomy, których właściwości są niejako ustalone z góry.

Najprostszym podejściem do kontrolowania stanu nośników w nanostrukturze jest modyfikacja jej morfologii. Trywialnym przykładem jest zmiana rozmiaru nanostruktury, co skutkuje nie tylko zmianą energii stanu podstawowego, ale także separacji energetycznej pomiędzy stanami związanymi. Nie jest to tylko problem podstawowy. Na przykład, odległość energetyczna między stanem podstawowym a pierwszym wzbudzonym, czyli rozszczepienie Δ_{sp} jest jednym z parametrów określających szybkość relaksacji podłużnej spinu elektronu w kropce [45, 46]. Do kontroli rozmiaru kropek z InAs stosuje się między innymi technikę *indium flush* [63], w której nadmiar indu z wierzchołka kropki „spłukiwany” jest przez podniesienie temperatury wzrostu. W momencie podejmowania opisywanych w niniejszym referacie prac, nieznane były techniki sterowania rozszczepieniem między powłokami w kropkach z CdTe.

Większość badań nad sterowaniem stanem nośników w kropkach kwantowych dotyczy nanostruktur z InGaAs. Historycznie, dominacja tych materiałów związana była z jednej strony z dużą społecznością naukowców zajmujących się rozwojem technik wytwarzania struktur ze związków pierwiastków grup III i V, a z drugiej strony dostępność laserów tytanowo-szafirowych umożliwiała zaawansowane badania spektroskopowe. Znacznie mniej jest grup zajmujących się epitaksją związków II–VI. Początkowo brakowało też strojonych źródeł laserowych w obszarze pomarańczowo-żółtym widma widzialnego, czyli w obszarze absorpcji ekscytónowej nanostruktur z CdSe, ZnTe lub CdTe. Tymczasem kropki kwantowe ze związków II–VI, a w szczególności tych z tellurku kadmu, charakteryzują się pewnymi zaletami w stosunku do lepiej zbadanych

odpowiedników ze związków III–V. Na przykład, jak wspomniałem powyżej, możliwość manipulowania stanem kubitów spinowych z InGaAs ograniczona jest czasem koherencji, który z kolei zdeterminowany jest oddziaływaniem nadsubtelnym z jądrami atomów budujących kropkę. Siła tego oddziaływania jest proporcjonalna do spinu jądrowego I oraz naturalnie do zawartości izotopów o niezerowym spinie wśród atomów kropki. W przypadku indu, galu i arsenu 100% jąder niesie spin odpowiednio $I_{\text{In}} = 9/2$, $I_{\text{Ga}} = 3/2$ i $I_{\text{As}} = 3/2$. Tymczasem dla kadmu, cynku i telluru tylko odpowiednio 25%, 4% i 8% jąder ma niezerowy spin jądrowy wynoszący odpowiednio $I_{\text{Cd}} = 1/2$, $I_{\text{Zn}} = 5/2$ i $I_{\text{Te}} = 1/2$. Można zatem przypuszczać, że czasy dekoherencji związane z oddziaływaniem nadsubtelnym w kropkach kwantowych zbudowanych z tych pierwiastków będą dłuższe niż w dla kropek z InGaAs. Niestety badania nad oddziaływaniem nadsubtelnym w kropkach ze związków II–VI są szczątkowe. Jednym z narzędzi do badań tego oddziaływania w kropkach jest pomiar rezonansowej fluorescencji trionowych przejść optycznych, a te wymagają stabilnego stanu ładunkowego kropki $\pm 1e$. Istotne jest zatem opracowanie metod kontroli stanu ładunkowego w tych nanostrukturach.

Inną korzyścią z wytworzenia struktury umożliwiającej sterowanie stanem ładunkowym kropek poprzez przykładanie pola elektrycznego jest możliwość obserwacji kwantowego zjawiska Starka. Badania te dostarczają podstawowych informacji o morfologii kropek, o wynikającym zeń rozkładzie ładunku, a także o naturze oddziaływań kulombowskich rządzących energiami i intensywnościami przejść optycznych. Umieszczenie kropek w polu elektrycznym pozwala także na wytworzenie urządzeń, np. do przechowywania ładunku, zapisu i odczytu stanu spinowego nośnika w kropce, co z kolei może dostarczyć informacji o mechanizmach relaksacji spinu. Wytworzenie struktury diody z kropkami kwantowymi otwiera zatem szerokie możliwości badań podstawowych i produkcji prototypowych urządzeń. Tymczasem, w momencie podejmowania opisywanych tutaj badań, w literaturze można było znaleźć tylko kilka prac o zjawisku Starka w kropkach z CdSe z początku lat 2000 [64, 65], oraz jedną pracę poświęconą kontroli stanu spinowego kropki CdTe z pojedynczym jonem manganu [54]. Dodatkową motywacją dla wytwarzania struktur do badań w polu elektrycznym była myśl o dalszym rozwoju tych urządzeń — wytworzeniu diód świecących, urządzeń do badań przechowywania ładunku, urządzeń do pomiaru fotoprądu itp.

Drugą ważną przewagą kropek z CdTe nad kropkami ze związków III–V jest łatwość domieszkowania jonami metali przejściowych. Chociaż istnieją doniesienia o kropkach z InAs zawierających jeden lub dwa jony Mn, domieszkowanie większą liczbą jonów w materiałach III–V jest utrudnione przez małą rozpuszczalność manganu w tych związkach. Badania kropek z wieloma jonami magnetycznymi prowadzone są na nanostrukturach z selenku kadmowo–manganowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ lub tellurku kadmowo–manganowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Jak wspomniałem powyżej, problemem struktur selenkowych jest stosunkowo niska wydajność świecenia spowodowana transferem wzbudzenia do elektronów powłoki d jonów Mn^{2+} . W przypadku kropek z CdTe przekaz energii do powłoki d jonów Mn^{2+} jest znacznie mniej wydajny, gdyż na skutek mniejszej przerwy energetycznej CdTe energie ekscytonów są mniejsze.

Dla zaawansowanych badań kropek z $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ również jest istotne uzyskanie możliwości sterowania stanem ładunkowym. Ostatecznym celem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie było uzyskanie sterowania namagnesowaniem w tych nanostrukturach przez sekwencyjne zapełnianie kolejnych stanów nośnikami i jednoczesne włączanie i wyłączanie namagnesowania zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi. Przed zrealizowaniem tego celu konieczne było zrozumienie mechanizmu tworzenia się namagnesowania, wyznaczenie charakterystycznych czasów uczestniczących w nim procesów, a w szczególności wyznaczenie czasu formowania się polaronu τ_f . Przed podjęciem niniejszych badań dostępne były jedynie wyniki uzyskane na zespołach kropek, w których τ_f był utożsamiany z charakterystycznym czasem przesunięcia widma fotoluminescencji zespołu ku niższym energiom [58]. Przesunięcie to posiada także wkład od transferu wzbudzenia z małych do dużych kropek [66]. Ze względu na poszerzenie niejednorodne widma

zespołu niemożliwe jest badanie małych przesunięć. Dostarczenie dokładnych wartości τ_f dla różnych ułamków molowych manganu x wymagało więc badań pojedynczych kropek.

Kolejnym polem niezagospodarowanym w momencie podejmowania opisywanych tutaj badań było wytwarzanie i badanie par sprzężonych kropek, molekuł kropkowych z materiałów II–VI. Przewagi kropek z materiałów II–VI nad odpowiednikami z III–V opisane powyżej uzasadniają podjęcie badań molekuł kropkowych bazujących na CdTe. Dodatkowo, dzięki domieszkowaniu jonami magnetycznymi zwiększającemu o rzędy wielkości rozszczepienie Zeemana, otwiera się możliwość strojenia energii stanów w sprzęganych kropkach polem magnetycznym, co jest niemożliwe w materiałach III–V. Ponieważ zjawisko Zeemana znosi degenerację stanów ze względu na spin, sprzężone pary kropek z półmagnetycznych materiałów II–VI dają możliwość wytwarzania stanu molekularnego o określonej polaryzacji spinowej.

Dodatkową motywacją do opisywanych tutaj badań była chęć zrozumienia różnic między kropkami z CdTe i InAs wpływających na ich właściwości spektroskopowe, w szczególności sekwencję linii spektralnych i czas życia poszczególnych kompleksów ekscytonowych. W czasie podejmowania niniejszych badań, kwestie te były właściwie nie poruszane.

4.4 Sterowanie stanem ekscytonowym w pojedynczej kropce kwantowej z tellurku kadmu

4.4.1 Sterowanie stanem ładunkowym

W celu uzyskania sterowania stanem ładunkowym w kropkach z CdTe, w toku opisywanych prac podjęliśmy badania dwóch rodzajów struktur. Zaczęę od omówienia pierwszego z nich: diód Schottky’ego. Struktury te zawierały silnie domieszkowany azotem na typ p bufor z ZnTe i kropki w warstwie izolującej (patrz rysunek 2). Na powierzchni próbki napyłona została bramka z niklu i złota. Próbkę te zaprojektowane były w analogii do struktur polowych wykorzystywanych do strojenia stanu ładunkowego w kropkach z InAs. Napylenie bramki powoduje wbudowanie pola elektrycznego w strukturę, a przykładanie napięcia do bramki wytwarza dodatkowe pole. Całkowite pole dane jest przez $F = (U - U_{bi})/w$, gdzie U i U_{bi} to odpowiednio napięcia przyłożone i wbudowane, a w to grubość obszaru izolującego. Przyłożenie napięcia przesuwą poziomy energetyczny względem poziomu Fermiego. Gdy energia dziury w kropce znajdzie się w poniżej poziomu Fermiego w buforze p -ZnTe, następuje wstrzyknięcie dziury do kropki poprzez tunelowanie przez trójkątną barierę oddzielającą rezerwuuar od kropki (patrz rysunek 2).

Wyniki podjętych badań przedstawione zostały w pracach H3 i H5. Dla dużych napięć przyłożonych w kierunku zaporowym oczekiwać należy ujemnie naładowanych kropek: dziurowe stany związane leżą powyżej poziomu Fermiego, więc także dziury wytworzone wzbudzeniem optycznym będą tunelować z kropek do rezerwuaru (patrz rysunek 2). Istotnie, dla dużych zaporowych (ujemnych) napięć zaobserwowaliśmy dominację przejścia związanego z ekscytonem naładowanym, który zidentyfikowaliśmy jako X^- . Wraz ze zwiększaniem napięcia przejście zidentyfikowane jako X^0 rośnie w intensywności. W jeszcze wyższych napięciach i dla napięć przyłożonych w kierunku przewodnictwa (dodatnich) dominuje przejście zidentyfikowane jako X^+ (patrz rys. 1(a) w pracy H3 i rys. 6 w pracy H5). Zwiększanie mocy pobudzania powoduje pojawienie się przejścia związanego z $2X$. Zaobserwowaliśmy, że dla próbek z kropkami wyhodowanymi w barierze z ZnTe przejścia związane z różnymi stanami ładunkowymi współlistnieją: nie widać ostrych, nagłych zmian w widmie związanych z aktami ładowania. Zjawisko to zinterpretowaliśmy jako skutek dwóch przyczyn. Po pierwsze, sprzężenie tunelowe w tych strukturach było stosunkowo słabe: grubość bariery między rezerwuarem a kropkami wynosi 80 nm. Z drugiej strony, energia pobudzania w tym eksperymencie była większa niż stany wzbudzone kropek, więc można podejrzewać, że elektrony i dziury mogą być wychwytywane osobno. Wyraźne stopnie ładowania zaobserwowaliśmy na próbkach z kropkami w barierach z $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Te}$ (rys. 6 w pracy H5). W tym wypadku szerokość bariery tunelowej między kropkami i rezerwuarem była równa 15 nm.

Ponadto, obecność magnezu w barierze podnosi jej wysokość, co może dodatkowo stabilizować stan ładunkowy.

Drugim typem struktur jakie badaliśmy były diody $n-i-p$. Bufor, w tym wypadku z CdTe, był domieszkowany jodem na typ n , a kropki w obszarze izolującym pokryte zostały następnie ZnTe typu p domieszkowanym azotem. Przewagą tych struktur jest łatwość ich wytworzenia: niepotrzebne jest napyłanie bramki metalicznej i zapewnienie jej kontaktu Schottky'ego. Struktury te wykazują znacznie lepsze właściwości prostujące niż badane diody Schottky'ego. Idealnie nadają się do badań przejść optycznych w polu elektrycznym (patrz niżej). Gorzej natomiast nadają się do sterowania stanem ładunkowym: w tym wypadku ładowanie kropki odbywa się przez zależną od napięcia zmianę efektywności wychwyty nośników przez kropkę. Wyniki badań na tych strukturach zostały opisane w artykułach H5 i H7. W pracy H7 pokazaliśmy rachunki wykonane w modelu opartym o przybliżenie WKB, które pozwoliły obliczyć czasy tunelowania elektronów i dziur z kropek o różnych energiach jonizacji i różnej wysokości. Wyniki te pokazały, że wygaszanie widma fotoluminescencji zespołu kropek z rosnącym polem elektrycznym w kierunku zaporowym związane jest z wytunelowywaniem dziur.

4.4.2 Oddziaływania kulombowskie

Zmiana stanu ładunkowego wywołana napięciem przyłożonym do diody Schottky'ego lub $n-i-p$ pozwoliła na jednoznaczną identyfikację przejść optycznych z pojedynczej kropki z CdTe. Narzędzie to jest komplementarne do analizy orientacji optycznej [67] lub analizy korelacji fotonowych [68], ale nie wymaga żadnych założeń *a priori*. Badając zjawiska ładowania w kropkach z CdTe zauważyliśmy, że sekwencja przejść jest zawsze taka sama, czyli że $E(X^0) > E(X^+) > E(X^-) > E(2X)$. Jest to wynik odróżniający kropki z CdTe od kropek z InAs, gdzie, jak wspomniałem powyżej, obserwuje się różne sekwencje i gdzie zazwyczaj $E(X^+) > E(X^0) > E(X^-)$ (patrz równania 1 i jego dyskusja powyżej). W pracach H3, H5 i H7 pokazaliśmy, że uniwersalności obserwowanej w kropkach z CdTe sekwencji wynika z ich morfologii i z charakteru oddziaływań kulombowskich będących jej skutkiem. W pracy H5 zaprezentowaliśmy dyskusję energii rekombinacji pary elektron–dziura $E(N_e, N_h)$ z kropki zawierającej N_e elektronów i N_h dziur. Obok przyczynków do $E(N_e, N_h)$ wynikających z przybliżenia Hartree–Focka, czyli bezpośredniego oddziaływania kulombowskiego między jednocząstkowymi orbitalami elektronu i dziury, rozważyliśmy wpływ energii korelacji wynikający z domieszek innych orbitali minimalizujących energię kulombowską. Pokazaliśmy, że zakładając słabsze wiązanie X^+ niż X^- (jak się najczęściej przyjmuje, patrz wyżej) i zakładając, że energie korelacji są większe od całek bezpośredniego oddziaływania kulombowskiego, otrzymuje się sekwencję linii zgodną z obserwowaną. Pozwoliło nam to wyciągnąć wniosek, że w kropkach z CdTe korelacje kulombowskie są dominującym czynnikiem określającym energie przejść.

Pionowe pole elektryczne, równoległe do osi wzrostu, wynikające z przyłożonego napięcia w diodzie Schottky'ego lub $n-i-p$ pozwala na zbadanie właściwości funkcji falowych elektronów i dziur wynikających z morfologii kropki. Dostęp do tych właściwości daje analiza przesunięć przejść optycznych związanych z kwantowym zjawiskiem Starka. Dla pól dostępnych eksperymentalnie obserwuje się kwadratową zależność energii przejścia do pola. Do opisu tych przesunięć stosuje się zazwyczaj rachunek zaburzeń [19]. Wtedy $E(F) = E_0 - pF + \beta F^2$. W powyższym wzorze, E_0 to energia przejścia pod nieobecność pola elektrycznego. Parametr p to statyczny moment dipolowy opisujący separację przestrzenną między elektronem i dziurą w $F = 0$.

Parametr β zaś, polaryzowalność ekscytonowa, kwantyfikuje to jak łatwo rozsunać funkcje falowe elektronu i dziury polem. Jak stwierdziliśmy w pracach H3, H5 i H7, w kropkach z CdTe dominuje sytuacja, w której $p > 0$, czyli pod nieobecność pola dziura znajduje się ponad elektronem. Dla kropki o symetrii translacyjnej wzdłuż osi wzrostu spodziewalibyśmy się oczywiście $p = 0$. Dla kropki o kształcie piramidy studnia potencjału dla ruchu w płaszczyźnie jest szersza u podstawy niż u wierzchołka kropki. Można zatem przewidywać, że dziura jako cięższa leżeć będzie poniżej elektronu [19]. W kropkach z InAs mamy jednak do czynienia z sytuacją odwrotną

[43]. Jak pokazują rachunki, przyczyną tego zjawiska jest mieszanie kationów z materiału kropki i bariery, czyli indu i galu [43]. Można przewidywać, że analogiczne mieszanie kadmu i cynku będzie prowadzić do obserwowanego przez nas momentu dipolowego $p > 0$. Ponadto, wyznaczając p dla różnych kompleksów ekscytonowych uzyskaliśmy informację o tym, jak funkcje falowe reagują na dodanie nośnika do kropki. Zaobserwowaliśmy, że gdy dodawany jest nośnik, p się zmniejsza. Zmiana jest większa dla X^+ niż dla X^- , co sugeruje, że funkcja falowa dziury łatwiej ulega redystrybucjom niż funkcja falowa elektronu. To zjawisko również można zrozumieć na gruncie korelacji kulombowskich. Odkształcenia funkcji falowych wymagają domieszek wyższych orbitali. Stany dziurowe, na skutek większej masy dziury niż elektronu i płytszego potencjału wiążącego, leżą bliżej siebie niż stany elektronowe. Ułatwia to domieszanie wyższych stanów i sprawia, że funkcja falowa dziury, jak opisaliśmy w pracach H3, H5 i H7, jest bardziej plastyczna niż funkcja falowa elektronu.

Analiza przesunięć Starka dla dziesiątek kropek pokazała, że chociaż zazwyczaj $p > 0$, to zdarzają się także kropki o innej morfologii prowadzącej do przeciwnej sytuacji, co pokazaliśmy w pracy H7. Przeanalizowaliśmy tam ponadto, jak przesunięcia spektroskopowe ΔE_χ zmieniają się z polem elektrycznym i jak efekt ten zależy od znaku p (patrz rysunek 4 w pracy H7). Pokazaliśmy, że dla najczęstszej sytuacji z $p > 0$, ΔE_χ dla wszystkich obserwowanych przejść maleją z polem. Dla kropki o kształcie piramidy spodziewaliśmy się malenia ΔE_{X^+} i wzrostu ΔE_{X^-} : pole elektryczne zwiększa odpychanie między dziurami przesuwając ich funkcje falowe w stronę wierzchołka kropki i zmniejsza odpychanie elektronów przesuwając je ku podstawie [69]. Ponieważ zarówno ΔE_{X^+} jak i ΔE_{X^-} maleją z F , można wnioskować że kształt kropki raczej przypomina dwuwypukłą soczewkę. Dla przeciwnego znaku momentu dipolowego, ΔE_χ rosną z F zgodnie z oczekiwaniem (patrz dyskusja w pracy H7).

4.4.3 Czasy życia kompleksów ekscytonowych

Dodatkowych informacji na temat właściwości funkcji falowych i ich reakcji na dodawanie ładunków do kropek uzyskaliśmy analizując czasy życia fotoluminescencji z pojedynczych kropek. Czasy życia dla rekombinacji X^0 wynoszą między 150 ps a 350 ps i są zależne od stanu ładunkowego (patrz rys. 3 w pracy H3). Te obserwacje pozwalają wnioskować o charakterze uwięzienia kwantowego. Można sobie wyobrazić, że w granicy tzw. silnego uwięzienia funkcje falowe ekscytonów są zamrożone: określone są potencjałem kropki i oddziaływania kulombowskie modyfikują je tylko nieznacznie. W tych warunkach dla X^0 , X^- i X^+ czasy życia będą zatem równe, a dla $2X$ otrzymamy wartość dwa razy mniejszą, gdyż $2X$ ma dwa kanały rekombinacji a zarówno X^0 jak i $X^\pm$ tylko jeden. Tymczasem gdy dodajemy dziurę do kropki czas życia zauważalnie się wydłuża. W przypadku dodawania elektronu efekt jest znacznie słabszy. Czas życia dla $2X$ natomiast wynosi tylko 0.7 czasu życia X^0 . Obserwacja ta wskazuje, że uwięzienie dalekie jest od granicy silnego uwięzienia i funkcje falowe ulegają redystrybucjom gdy kropka ładowana jest kolejnymi nośnikami. Większa zmiana czasu życia X^+ jeszcze raz wskazuje na to, że korelacje kwantowe w paśmie walencyjnym są szczególnie istotne. Ponadto, sama wartość czasu życia dla X^0 pokazuje, że układ daleki jest od granicy silnego uwięzienia. Czas życia określony jest przez siłę oscylatora w tym wypadku daną przez $f = \langle \phi_e | \phi_h \rangle E_P / (2E_{PL})$, gdzie $\phi_{e,h}$ to funkcje falowe elektronu i dziury, E_P to energia związana z elementem macierzowym Kane’a, a E_{PL} to energia emitowanego fotonu. W granicy silnego uwięzienia mamy do czynienia z maksymalnym przekryciem elektronu i dziury: $\langle \phi_e | \phi_h \rangle = 1$ i dla kropki z CdTe w barierze z ZnTe czas życia powinien wynosić około 1 ns. Uzyskanie krótszej wartości w eksperymencie nie oznacza mniejszego przekrycia, a efekt korelacji kulombowskich. Funkcja falowa ekscytonu nie jest w tym wypadku prostym iloczynem ϕ_e i ϕ_h , a zawiera także czynnik wiążący ruch nośników w płaszczyźnie kropki: $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \phi_e(\mathbf{r}_e) \phi_h(\mathbf{r}_h) s(\rho_e - \rho_h)$. Czas życia w tym wypadku proporcjonalny jest do prawdopodobieństwa znalezienia elektronu i dziury w tym samym miejscu, czyli do $s(0)$. Zatem, wbrew intuicji, słabsze związanie nośników powoduje skrócenie czasu życia i zwiększenie siły oscylatora [70].

4.4.4 Porównanie z kropkami z materiałów III–V

Badania zjawisk ładowania i czasów życia pozwalają uchwycić zasadnicze różnice między kropkami z CdTe i kropkami z materiałów III-V. Różnice te wynikają z rozmiarów kropek w stosunku do promienia Bohra ekscytynu i zostały omówione w pracy H5. Pokazujemy tam, że ze względu na duży rozmiar (10–20 nm średnicy i 2–4 nm wysokości) w stosunku do promienia Bohra (3.5 nm) kropki z CdTe bardziej przypominają kropki z GaAs wytworzone na fluktuacjach szerokości studni, niż samoorganizujące się kropki z InAs. Dla „fluktuacyjnych” kropek z GaAs, podobnie jak dla CdTe obserwuje się uniwersalnie, że przejścia trionowe leżą w niższej energii niż X^0 i że czasy życia ekscytynu są dużo dłuższe niż spodziewane w granicy silnego sprężenia.

4.4.5 Składowanie ładunku

Kwantowe przetwarzanie informacji wymaga procedur umożliwiających elektryczny zapis i odczyt stanu elektronu. Struktury wykorzystane do badań zjawisk opisanych w pracach H3, H5 i H7 zostały przez nas użyte także do wytworzenia urządzenia do przechowywania elektronów w kropkach. Badania tego urządzenia zaprezentowaliśmy w pracy H1. Poprzez synchronizację impulsów lasera i napięcia, udało się nam dokonać konwersji pobudzających fotonów na ładunek, który następnie przechowywany był w warstwie kropek. Ładunek ten był następnie „odczytywany” poprzez przyłożenie impulsu napięcia w kierunku przewodnictwa, który prowadził do wstrzyknięcia dziur i pojawienia się sygnału elektroluminescencji. Amplitudę sygnału elektroluminescencji interpretowaliśmy jako proporcjonalną do liczby elektronów w kropkach w chwili wstrzyknięcia dziur.

Opisane urządzenie pozwoliło zbadać dynamikę wyciekania elektronów przechowywanych w kropkach. Pokazaliśmy, że elektrony wyciekają tym szybciej, im płytszy jest potencjał wiążący w kropkach, czyli im większa jest energia piku elektroluminescencji. Pokazaliśmy, że w naszym urządzeniu możliwe jest przechowywanie elektronów przez czas przekraczający 10 ms. Ponadto, zanik liczby przechowywanych elektronów odbiega od zaniku eksponencjalnego zakładającego stałą w czasie prędkość ucieczki. Aby wyjaśnić to zjawisko zaproponowaliśmy, że elektrony w kropkach generują istotne i zmienne w czasie pole elektryczne, ekranujące pole zewnętrzne. W konsekwencji, szybkość tunelowania odpowiedzialnego za ucieczkę elektronów zależy od ich liczby. Aby opisać ten proces ilościowo, rozwiązaliśmy w sposób samouzgodniony równanie kinetyki uwzględniające zmienny w czasie czas tunelowania obliczony w przybliżeniu WKB. Wyniki pozwoliły nam odtworzyć ilościowo obserwowany zanik amplitudy elektroluminescencji w funkcji czasu składowania ładunku, w funkcji energii emisji (odpowiadającej głębokości potencjału wiążącego elektrony) oraz w zależności od napięcia i czasu zapisu.

4.4.6 Sterowanie rozszczepieniem międzypowłokowym

Niejako najprostszą metodą do sterowania właściwościami kropek jest szczegółowa kontrola ich morfologii. Podejście to wykorzystaliśmy w pracy H4 chcąc osiągnąć możliwość wpływania na rozszczepienie międzypowłokowe Δ_{sp} . Wykorzystany został w tym celu mechanizm formowania kropek z CdTe — zmodyfikowana procedura Stranskiego–Krastanowa. W metodzie tej osadza się naprężoną warstwę z CdTe o grubości nie przekraczającej grubości krytycznej. Następnie, aby skatalizować reorganizację dwuwymiarowej warstwy w trójwymiarowe wyspy, osadza się w obniżonej temperaturze warstwę amorficznego telluru albo cynku [71, 72]. Gdy temperatura wzrostu jest ponownie podniesiona, amorficzna warstwa ulega desorpcji, a kropki formują się przez zmianę bilansu energii elastycznej i powierzchniowej. W pracy H2 wyhodowaliśmy próbki, w których kropki zostały uformowane z warstw CdTe o różnej grubości.

W przypadku kropek z InGaAs, pomiary Δ_{sp} mogą odbywać się na zespole kropek, gdyż poszerzenie niejednorodne widma fotoluminescencji jest mniejsze niż odległość energetyczna między powłokami. Dla kropek z CdTe nie jest to możliwe ze względu na bardzo dużą szerokość połówkową widma zespołu. Aby więc zmierzyć rozszczepienie międzypowłokowe konieczne jest

prorowadzenie badań na pojedynczych kropkach. Aby następnie uzyskać informację o wpływie warunków wzrostu na rozszczepienia Δ_{sp} , konieczne było uzyskanie dużej statystyki ich wartości. Metoda izolacji widma pojedynczych kropek polegająca na prowadzeniu obserwacji w niskoenergetycznym „ogonie” widma utrudnia zbieranie dużych statystyk. Ponadto, metoda ta z założenia prowadzi do badania jedynie podzbioru dużych kropek, o dużej energii jonizacji. Aby rozwiązać te trudności, wytworzyliśmy na powierzchni próbki maski z aperturami ograniczające rozmiar plamki pobudzającego lasera. Dla średnicy apertur równej 200 nm, liczba pobudzanych kropek była nie większa niż cztery, co biorąc pod uwagę rozrzut energetyczny pozwalało na efektywne pomiary kropek o różnych energiach przejść.

Zwiększając moc pobudzania zaobserwowaliśmy liniowy wzrost intensywności X^0 i z grubsza kwadratowy wzrost intensywności $2X$. Gdy intensywność tych przejść zaczyna się wysycać, w wyższych energiach pojawiają się kolejne linie o zależności od mocy o jeszcze wyższym wykładniku. Są to przejścia pomiędzy nośnikami na powłokach p . Rozszczepienie Δ_{sp} zostało wyznaczone jako różnica między energią X^0 i środkiem pasma linii z powłoki p (patrz rysunek 1 w pracy H4). Na podstawie zmierzonych wartości Δ_{sp} dla około 100 kropek zaobserwowaliśmy, iż zwiększanie grubości warstwy CdTe powoduje wzrost Δ_{sp} . Ponieważ wartość rozszczepienia międzypowłokowego zależy od szerokości studni potencjału w płaszczyźnie kropki, wyniki te wskazały, jak za pomocą warunków wzrostu można sterować morfologią kropek.

Wyniki opisane w pracy H4 są istotne także z punktu widzenia obliczeń funkcji falowych nośników: znajomość Δ_{sp} jest kluczowym parametrem przy uwzględnianiu kulombowskiego mieszania konfiguracji [73]. Pokazaliśmy w H2 ponadto, że zwiększając moc pobudzania rekombinacja z kolejnych stanów multieksytonowych następuje kaskadowo. Właściwość ta jest kluczowa dla zastosowań kropek jako źródeł fotonów na żądanie.

4.4.7 Spontaniczne namagnesowania i relaksacja spinu ekscytonu w kropkach o wielu jonach Mn^{2+}

Możliwość badania fotoluminescencji z pojedynczych kropek była istotnym elementem, który umożliwił zrozumienie mechanizmu formowania się namagnesowania w kropkach z wieloma jonami Mn^{2+} . W wyniku podjętych badań, opublikowanych w pracach H2 i H6, uzyskany został kompletny obraz tego, jak oddziaływanie ekscytonu z jonami manganu determinuje właściwości statyczne i dynamiczne fotoluminescencji z kropek z $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Posługuję się tu świadomie wzorem chemicznym dla związku stopowego, gdyż koncentrację jonów Mn^{2+} w badanych nanostrukturach istotnie przekraczały sytuację, w której można by mówić o domieszkowaniu kropek CdTe tymi jonami.

Jak wspominałem powyżej, spontaniczne namagnesowanie paramagnetycznych jonów Mn^{2+} wytwarza się na skutek ich oddziaływania z wymiennym polem pochodzącym od ekscytonu. Namagnesowanie tworzy się zatem w obrębie jego funkcji falowej, a taki twór — ekscyton z chmurą namagnesowania wokół — nazywa się ekscytonowym polaronem magnetycznym. Ponieważ tworzenie się polaronu minimalizuje energię oddziaływania wymiennego w układzie, powstawaniu polaronu towarzyszy przesuwanie się ekscytonowej linii fotoluminescencyjnej w stronę niższych energii. W celu zrozumienia mechanizmów tworzenia się polaronów należało odpowiedzieć w pierwszej kolejności na dwa pytania: jak szybko polarony się tworzą i jak zależy to od ułamka molowego manganu x . Odpowiedź na te pytania przedstawiliśmy w pracy H2. Pokazaliśmy tam jak widmo fotoluminescencji z pojedynczych kropek z $Cd_{1-x}Mn_xTe$ zmienia się z czasem od pobudzenia pikosekundowym impulsem laserowym. Okazało się, że dla $x < 0.03$ bardzo trudno jest zaobserwować jakiegokolwiek przesunięcia energii ekscytonu w czasie. Dla $0.03 < x < 0.1$ widać przesuwanie się widma w czasie w stronę niskich energii o wartość porównywalną z szerokością linii. Jednak wyraźnie czas formowania się polaronu w tych kropkach jest krótszy od czasu życia ekscytonu. Dla $x > 0.1$ natomiast zaobserwowaliśmy wyraźne przesunięcia o ponad 10 meV, charakterystycznie nasycające się w czasie życia ekscytonu (patrz rys. 1c w H2) świadczące o

kompletnym wytworzeniu namagnesowania. Pokazaliśmy zatem, że czas tworzenia polaronu τ_f zależy silnie od x .

Drugą kwestią niezbędną do zrozumienia fizyki tworzenia polaronów w kropkach z $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ było ustalenie hierarchii czasów relaksacji. Pozwoliłoby to odpowiedzieć na pytanie, czy możliwa jest orientacja optyczna namagnesowania. Problem ten jest ważny dla zastosowań kropek półmagnetycznych w prototypowych urządzeniach, w których ich namagnesowanie byłoby nośnikiem informacji. Kwestia ta sprowadza się do pytania, czy polaron tworzy się zanim zorientowany światłem ekscyton straci swoją polaryzację. Odpowiedź uzyskaliśmy przez wyznaczenie czasu relaksacji spinu ekscytonu τ_{sr} poprzez pomiar czasowego zaniku stopnia polaryzacji z pojedynczej kropki. Wyniki takiego doświadczenia przedstawione zostały w pracy H2, gdzie pokazaliśmy, że $\tau_{sr} < \tau_f$ dla badanego zakresu x od 0.01 do 0.2.⁴ Zaobserwowana hierarchia czasów relaksacji wskazuje zatem na następujący scenariusz formowania się polaronu. Spiny jonów Mn^{2+} podlegają ciągłym fluktuacjom termicznym prowadzącym do fluktuacji namagnesowania. Pod nieobecność zewnętrznego pola — magnetycznego wytworzonego przez cewkę, B_0 , albo wymiennego pochodzącego od ekscytonu, B_{ex} — fluktuacje te uśredniają namagnesowanie do zera. Wzbudzenie optyczne kreuje w kropce ekscyton, który napotyka na taką fluktuację i która stanowi dla niego źródło pola wymiennego. W tym polu następuje relaksacja spinu ekscytonu na kierunek związany z początkową fluktuacją. Oddziaływanie wymienne między ekscytonem i jonami powiększa następnie namagnesowanie w obrębie funkcji falowej ekscytonu, co zmniejsza energię układu i prowadzi do uzyskania równowagi termodynamicznej w układzie ekscyton – jony Mn^{2+} . O ile wcześniej tego procesu nie przerwie rekombinacja ekscytonu, namagnesowanie rośnie przez czas τ_f , po którym układ osiąga stan równowagi.

W pracy H6 przedstawiliśmy model linii fotoluminescencyjnej dla kropki z $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pobudzonej nierezonansowo, niespolaryzowanym światłem. Ponieważ dla danego ułamka molowego x liczba jonów Mn^{2+} — N_{Mn} — doświadcza statystycznych fluktuacji, sensowniejsze jest prowadzenie rozważań dla N_{Mn} niż dla x jako niezależnej zmiennej. Ponieważ badane kropki kwantowe zawierały $N_{\text{Mn}} \geq 20$ jonów, można było rozważać ich całkowity spin $\mathbf{S}$ jako klasyczny wektor. Oddziaływanie ekscytonu z zespołem jonów zostało opisane jako suma oddziaływań elektron–mangany (wymiana $s - d$) i dziura–mangany (wymiana $p - d$) przy pomocy standardowego hamiltonianu Heisenberga i całek wymiany, odpowiednio $N_0\alpha$ i $N_0\beta$, o wartościach dla objętościowego $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Istotnym przybliżeniem poczynionym w naszych rozważaniach było wzięcie funkcji falowych elektronu i dziury w kształcie pudełka: o stałej wartości wewnątrz i znikającej na zewnątrz kropki kwantowej. Znormalizowane funkcje falowe przyjmują zatem wewnątrz kropki postać $\Psi_{e,h}(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{V_{e,h}}$, gdzie $V_{e,h}$ oznaczają, *a priori* różne, objętości funkcji falowych dla elektronu i dziury. Przybliżenie to, chociaż grube, ułatwia bardzo obliczenia, a co ważniejsze pozwala nabrać intuicji co do wpływu rozmiaru kropki na obserwowane zjawiska.⁵

Zaproponowany przez nas model pozwalał analitycznie policzyć kształt widma fotoluminescencji w każdym z trzech etapów dochodzenia do równowagi w układzie ekscyton–jony Mn^{2+} . W pierwszym stadium ekscyton próbkuje początkowy rozkład jonów odzwierciedlający ich fluktuacje termiczne. Widmo fotoluminescencji ma zatem kształt krzywej Gaussa o szerokości zadanej przez wariancję rozkładu S^z (patrz równania 14–16 w pracy H6). W drugim, relaksacja spinu ekscytonu prowadzi do obsadzenia niskoenergetycznych konfiguracji jego spinu i S^z . Zatem, ekscyton próbkuje efektywnie połowę rozkładu S^z i w konsekwencji widmo przybiera asymetryczny kształt połowy krzywej Gaussa, ściętej od strony wysokich energii funkcją rozkładu Boltzmanna (równanie 19 w H6). W tej fazie średnie namagnesowanie wynikające z rozkładu S^z nadal znika. W trzecim stadium, jony Mn^{2+} oddziałują z zewnętrznym polem $B = B_0 + B_{ex}$ co prowadzi do pojawienia się niezerowego namagnesowania. Taki przypadek odnosi się zarówno do kropki

⁴Dla bardzo małej liczby jonów Mn^{2+} możemy spodziewać się przeciwnej zależności. W szczególności, dla kropki z pojedynczym jonom pokazano, że możliwe jest zorientowanie spinu jonu poprzez wstrzykiwanie spolaryzowanych spinów ekscytonów [52, 53]

⁵Dla realistycznych warunków uwięzienia kwantowego oraz ze względu na to, że $\beta/\alpha = 4$ okazuje się, że przyjąć można efektywną objętość ekscytonu równą objętości funkcji falowej dziury.

z wytworzonym polaronem ($B = B_{ex}$), jak i do sytuacji obecnej w kropkach o małej N_{Mn} , w której polaron nie zdążył wytworzyć się w czasie życia ekscytynu i namagnesowanie jest skutkiem orientacji jonów zewnętrznym polem B_0 .

Wyniki obliczeń zostały porównane z wynikami doświadczalnymi. Pokazaliśmy między innymi, że kształt linii fotoluminescencyjnej znacząco zmienia się w czasie (rysunek 3 w pracy H6). Dla kropki z małą liczbą jonów, zaraz po wzbudzeniu linia jest symetryczna, Gaussowska. Z upływem czasu pojawia się asymetria odzwierciedlająca relaksację spinu ekscytynu. Jednocześnie linia przesuwa się w niższe energie wraz z wytwarzaniem się namagnesowania. Jednak stan równowagi nie zostaje osiągnięty. Inaczej jest dla kropki o dużej N_{Mn} . Tam prędkość relaksacji spinu ekscytynu jest większa, więc już dla najkrótszych czasów obserwujemy asymetrię widma. Z czasem linia przesuwa się w niższe energie i nabiera *symetrycznego* kształtu spodziewanego dla polaronu dobrze wykształconego pod wpływem B_{ex} . Pokazana w pracy H6 analiza widm fotoluminescencji potwierdza wnioski z pracy H2: (i) oba czasy τ_{sr} i τ_f skracają się z rozszczepieniem stanów ekscytynu wywołanym oddziaływaniem z jonami Mn^{2+} i (ii) w badanym zakresie ułamków molowych x mamy do czynienia z $\tau_{sr} < \tau_f$. Wyniki modelu zostały także dopasowane do zmierzonych w stanie stacjonarnym widm fotoluminescencji dla kropki o $x = 0.035$. Widać w tym przypadku wyraźną asymetrię linii w zerowym polu, a następnie jej symetryzację wraz z wytworzeniem namagnesowania przez pole B_0 .

Analiza przesunięć Zeemana linii ekscytonowych i szerokości linii fotoluminescencyjnych w funkcji B_0 pozwoliła na wyznaczenie parametrów rządzących właściwościami spektroskopowymi kropek z $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Uzyskaliśmy w ten sposób dostęp do objętości kropek (wyrażonych przez liczbę kationów objętych funkcją falową ekscytynu), do temperatury jonów Mn^{2+} i do ich liczby N_{Mn} . Pozwoliło to następnie stwierdzić, że wartość pola wymiennego B_{ex} jest rzędu kilku Tesli. Parametry powyższe zostały wyznaczone dla kropek o ułamku molowym manganu od 0.01 do 0.2.

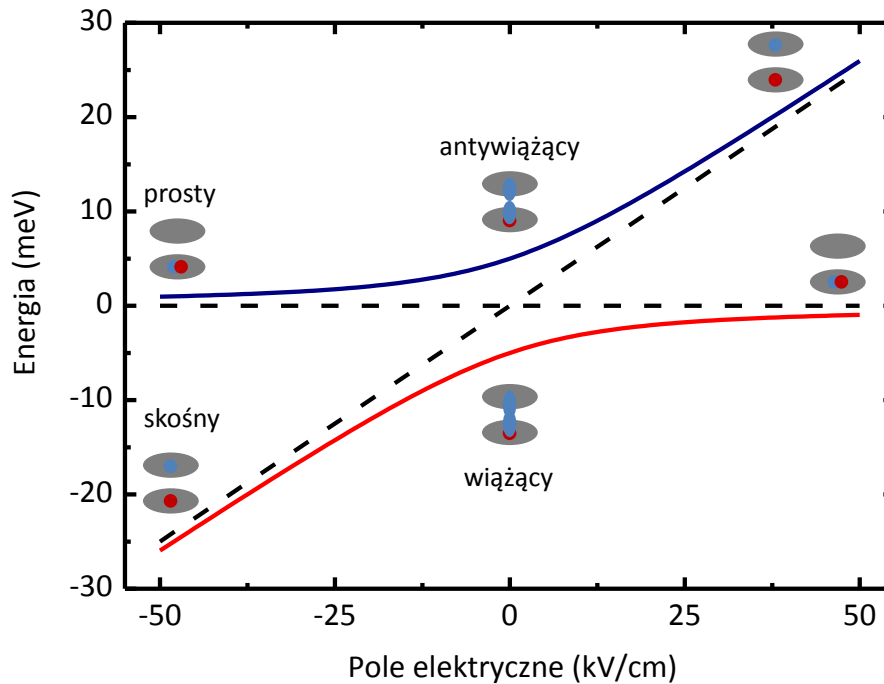
Wyniki jakie uzyskaliśmy w pracach H2 i H4 wskazują jednoznacznie, że w kropkach z wieloma jonami Mn^{2+} następuje relaksacja spinu ekscytynu, a nie spinów poszczególnych nośników. Jest to ważny wynik odróżniający te nanostruktury od kropek z InAs i CdTe. Pozostaje pytanie o mechanizm tej relaksacji, a dokładniej o rolę jaką odgrywają w niej jony manganu. Rola ta może być statyczna — oddziaływanie wymienne zapewnia jedynie obecność efektywnego pola magnetycznego, w którym relaksacja zachodzi zgodnie z mechanizmami opisanymi dla innych systemów materiałowych. Rola dynamiczna polegałaby na odwróceniu spinu ekscytynu z jednoczesną zmianą spinu jonów. Taki mechanizm został przywołany do wytłumaczenia relaksacji spinu elektronu w studniach kwantowych z barierami z $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [74].

Inną otwartą kwestią pozostaje dynamika namagnesowania w kropkach naładowanych, czyli o oddziaływanie jonów Mn^{2+} z trionami $X^\pm$. Jest to obszar trudno dostępny eksperymentalnie, gdyż poszerzenie linii ekscytonowych dla kropek o $x \geq 0.05$ utrudnia obserwację osobnych linii związanych z poszczególnymi stanami ładunkowymi. Dodatkowo, z naszych nieopublikowanych badań wynika, że przesunięcia spektroskopowe Δ_{X-} i Δ_{X+} maleją z x . Potrzebne są zatem badania kropek z $Cd_{1-x}Mn_xTe$ w strukturach, gdzie stan ładunkowy jest kontrolowany. Pierwszym krokiem w tym kierunku była praca H7, gdzie zademonstrowaliśmy strojenie stanu ładunkowego kropki z $Cd_{0.995}Mn_{0.005}Te$.

4.4.8 Wytwarzanie stanu molekularnego w parach sprzężonych kropek

Wiedza i doświadczenie zebrane w toku badań opisanych powyżej pozwoliły na zastosowanie jeszcze jednego podejścia do sterowania stanem nośników w kropkach z CdTe. Poprzez wyhodowanie dwóch warstw kropek staraliśmy się uzyskać sprzężenie tunelowe między górną i dolną kropką prowadzące do wytworzenia stanu hybrydowego opasującego obie kropki. Wytwarzanie takich stanów molekularnych znane było z badań kropek z InAs w diodach Schottky'ego. Pole elektryczne pozwoliło tam na dostrojenie stanów nośników w sąsiadujących kropkach do rezonansu. Charakterystycznym „odciskiem palca” wytworzenia stanu molekularnego jest unikające się

przecinanie stanów ekscytynu prostego (czyli z elektronem i dziurą w jednej kropce) i skośnego (z elektronem i dziurą w sąsiednich kropkach) — patrz rysunek 3. W rezonansie, zmieszane stany orbitalne nośników w sąsiadujących kropkach tworzą analogi orbitali wiążącego i antywiążącego, jak w cząsteczkach.



Rysunek 3: Strojenie energii stanów ekscytynowych w molekule kropkowej. W przypadku tu przedstawionym, dla ujemnego pola elektrycznego (skierowanego antyrównolegle do osi wzrostu) stanem podstawowym jest stan skośny ekscytynu z elektronem w górnej i dziurą w dolnej kropce (odpowiednio niebieskie i czerwone symbole). W rezonansie sprzężenie tunelowe elektronów powoduje hybrydyzację stanów elektronowych i wytworzenie orbitali symetrycznego i antysymetrycznego. W polach dodatnich stanem podstawowym jest stan prostego ekscytynu w dolnej kropce. Linie przerywane oznaczają energie nieoddziałujących ekscytynów prostego i skośnego. Linie ciągłe oznaczają energie stanów ekscytynowych z uwzględnieniem tunelowania.

W pracy H8 badaliśmy możliwość strojenia sprzężeniem w parze kropek poprzez przyłożenie pola elektrycznego. Łącząc badania strukturalne przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego z fotoluminescencją pokazaliśmy, że hodując dwuwarstwę kropek z CdTe w barierze z ZnTe kropka górna jest dużo większa od dolnej. W rezultacie, stany elektronowe leżą od siebie tak daleko, że niemożliwe jest dostrojenie ich do rezonansu przy pomocy pól elektrycznych dostępnych w naszych diodach. Zaproponowaliśmy więc metodę inżynierii uwięzienia kwantowego w takiej dwuwarstwie. Poprzez hodowanie kropek w materiale o większej stałej sieci (w stopie $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$) i zastosowaniu pomiędzy kropkami bariery z ZnTe z mniejszą stałą sieci, sterowaliśmy energią elastyczną dostępną do uformowania kropek w dolnej i górnej warstwie niezależnie. W zależności od y mogliśmy uzyskać sytuację, w której energia uwięzienia była większa w górnej kropce albo w dolnej. Pozwoliło to wytworzyć w kropki, w których zaobserwowaliśmy unikające się przecinanie linii w widmie fotoluminescencji świadczące o wytworzeniu stanu molekularnego.

Zupełnie nowy mechanizm wytwarzania stanu molekularnego zaprezentowaliśmy w pracy H9. Pokazaliśmy, że rezonans można uzyskać dostrajając stany elektronów w kropce z $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (magnetycznej) i z CdTe (niemagnetycznej) przy pomocy pola magnetycznego. Zbadaliśmy pary kropek rozdzielonych barierami o różnych grubościach. Pokazaliśmy, że dla bariery o szerokości 8 nm sprzężenie tunelowe nie występuje, natomiast dla bariery o szerokości 4 nm zademonstrowaliśmy istnienie dwóch rodzajów sprzężeń i opisaliśmy odpowiadające im właściwości spektroskopowe. Słabe sprzężenie polega na tym, że część funkcji falowej nośnika zlokalizowanego w

kropce niemagnetycznej wnika do kropki magnetycznej. Powoduje to *nierezonansowe* poszerzenie linii spektralnej i zwiększenie rozszczepienia Zeemana. Ponieważ w tym wypadku nie mamy do czynienia z rezonansem stanów, stopień przenikania funkcji falowej jest niezależny od pola. W konsekwencji zaobserwowaliśmy, że zarówno poszerzenie linii, jak i zwiększone rozszczepienie jest symetryczne względem $B_0 = 0$. Rezonansowe sprzężenie powoduje złamanie tej symetrii. Przesunięcie Zeemana przejścia X^0 jest większe dla jednej polaryzacji kołowej niż dla drugiej, a zależność szerokości linii od pola jest niemonotoniczna. Aby móc zinterpretować to nieoczywiste zachowanie i powiązać je z wytworzeniem stanu molekularnego zaproponowaliśmy model opisujący energię przejścia ekscytonowego i szerokość linii w funkcji pola magnetycznego. Bazowaliśmy przy tym na modelu opisanym w pracy H6. Dopasowanie wyników obliczeń do zmierzonych zależności pozwoliło wywikać z danych eksperymentalnych zależność energii elektronów w sprzęganych kropkach od pola. Pokazaliśmy, że w rezonansowym polu $B_0 \approx 3$ T, następuje hybrydyzacja funkcji falowej elektronu i uwspólnienie jej na obie kropki. Dzieje się tak jednak *tylko dla jednej polaryzacji spinowej*, a więc mamy do czynienia ze specyficznym sprzężeniem, zależnym od spinu i wcześniej nie obserwowanym.

W pracy H9 przedyskutowaliśmy wpływ wytwarzania takiego sprzężenia na widmo fotoluminescencji par kropek. W szczególności, zgodnie z opisaną w pracach H2 i H6 relaksacją spinu ekscytonu, w widmach nie widać stanów antywiązących, więc obserwujemy jedynie dolny stan z unikających się linii. Ponadto, niemonotoniczna zależność szerokości linii od pola wykazuje maksimum w rezonansie, co może posłużyć jako narzędzie do wstępnej weryfikacji sprzężenia. Opisane zjawiska dotyczą przejścia X^0 . Na rysunku 2(c) w pracy H9, widać także bardziej skomplikowaną strukturę linii wynikającą z wpływu sprzężenia elektronowego na przejście X^- . W tym wypadku, w rezonansie mamy do czynienia z sześcioma konfiguracjami spinowymi dla pary elektronów: dwa singlety dla elektronów w poszczególnych kropkach oraz singlet i tryplet dla stanów z elektronami w osobnych kropkach. W stanie końcowym elektron jest w stanie wiążącym lub antywiązącym, więc mamy w sumie 12 przejść dla każdej polaryzacji kołowej. Wymodelowanie widm dla takiej sytuacji wymaga lepszej znajomości morfologii struktury i wynikającej z niej funkcji falowych w celu ustalenia parametrów sprzężenia.

Jak podkreśliliśmy w tytule, wyniki przedstawione w pracy H9 są uniwersalne dla całej rodziny kropek półmagnetycznych i mogą stanowić punkt wyjścia do badań charakteru spinowo zależnych sprzężeń w innych materiałach. Należy podkreślić, że wyniki te dowodzą wytworzenia nanostruktury nowego rodzaju, która otwiera możliwości sterownia właściwościami spinowymi poprzez sterowanie przekryciem funkcji falowej pomiędzy kropkami.

Literatura

- [1] K. Kash, *et al.* Applied Physics Letters **49**(16), 1043 (1986). doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.97466>.
- [2] J. Cibert, *et al.* Applied Physics Letters **49**(19), 1275 (1986). doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.97384>.
- [3] M. A. Reed, *et al.* Phys. Rev. Lett. **60**, 535 (1988). doi:10.1103/PhysRevLett.60.535.
- [4] K. Brunner, *et al.* Phys. Rev. Lett. **73**, 1138 (1994). doi:10.1103/PhysRevLett.73.1138.
- [5] D. Gammon, *et al.* Science **273**, 87 (1996).
- [6] D. Gammon, *et al.* Phys. Rev. Lett. **76**, 3005 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.76.3005.
- [7] W. Heller, *et al.* Phys. Rev. B **57**, 6270 (1998). doi:10.1103/PhysRevB.57.6270.
- [8] N. H. Bonadeo, *et al.* Science **282**(5393), 1473 (1998). doi:10.1126/science.282.5393.1473.

- [9] S. Tarucha, *et al.* Phys. Rev. Lett. **77**(17), 3613 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.3613.
- [10] J. R. Petta, *et al.* Science **309**, 2180 (2005).
- [11] R. Hanson, *et al.* Rev. Mod. Phys. **79**, 1217 (2007).
- [12] P. Michler, editor. *Single Semiconductor Quantum Dots*. Springer-Verlag (2009).
- [13] Q. Xie, *et al.* Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995). doi:10.1103/PhysRevLett.75.2542.
- [14] H. J. Krenner, *et al.* Phys. Rev. Lett. **94**(5), 057402 (2005).
- [15] G. Schedelbeck, *et al.* Science **278**(5344), 1792 (1997).
- [16] R. J. Warburton, *et al.* Nature **405**, 926 (2000).
- [17] J. J. Finley, *et al.* Phys. Rev. B **63**(16), 161305 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.161305.
- [18] S. Raymond, *et al.* Phys. Rev. B **58**(20), R13415 (1998). doi:10.1103/PhysRevB.58.R13415.
- [19] J. A. Barker *et al.* Phys. Rev. B **61**(20), 13840 (2000). doi:10.1103/PhysRevB.61.13840.
- [20] J. J. Finley, *et al.* Phys. Rev. B **70**(20), 201308 (2004). doi:10.1103/PhysRevB.70.201308.
- [21] M. T. Borgström, *et al.* Nano Letters **5**(7), 1439 (2005). doi:10.1021/nl050802y.
- [22] D. Dalacu, *et al.* Nano Letters **12**(11), 5919 (2012). doi:10.1021/nl303327h.
- [23] J. Claudon, *et al.* Nature Photonics **4**, 174 (2010).
- [24] V. I. Klimov, editor. *Nanocrystal quantum dots*. CRC Press (2010).
- [25] J. Y. Marzin, *et al.* Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994). doi:10.1103/PhysRevLett.73.716.
- [26] A. Berthelot, *et al.* Nat Phys **2**(11), 759 (2006). ISSN 1745-2473. doi:10.1038/nphys433.
- [27] P. Michler, *et al.* Science **290**, 2292 (2000).
- [28] M. Bayer, *et al.* Phys. Rev. B **65**(19), 195315 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.195315.
- [29] G. Bester, *et al.* Phys. Rev. B **67**, 161306 (2003). doi:10.1103/PhysRevB.67.161306.
- [30] G. Bester *et al.* Phys. Rev. B **68**(7), 073309 (2003). doi:10.1103/PhysRevB.68.073309.
- [31] D. V. Regelman, *et al.* Phys. Rev. B **64**(16), 165301 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.64.165301.
- [32] M. Ediger, *et al.* Nature Physics **3**, 774 (2007).
- [33] H. Drexler, *et al.* Phys. Rev. Lett. **73**, 224 (1994).
- [34] F. Findeis, *et al.* Phys. Rev. B **63**, 121309 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.121309.
- [35] D. Loss *et al.* Phys. Rev. A **57**, 120 (1998).
- [36] M. V. G. Dutt, *et al.* Phys. Rev. Lett. **94**, 227403 (2005). doi:10.1103/PhysRevLett.94.227403.
- [37] D. Press, *et al.* Nature **456**, 218 (2008).
- [38] A. V. Khaetskii, *et al.* Phys. Rev. Lett. **88**, 186802 (2002). doi:10.1103/PhysRevLett.88.186802.

- [39] I. A. Merkulov, *et al.* Phys. Rev. B **65**(20), 205309 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.205309.
- [40] B. Eble, *et al.* Phys. Rev. B **74**(8), 081306 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.081306.
- [41] A. I. Tartakovskii, *et al.* Phys. Rev. Lett. **98**(2), 026806 (2007). doi: 10.1103/PhysRevLett.98.026806.
- [42] P. Fallahi, *et al.* Phys. Rev. Lett. **105**, 257402 (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.105.257402.
- [43] P. W. Fry, *et al.* Phys. Rev. Lett. **84**(4), 733 (2000). doi:10.1103/PhysRevLett.84.733.
- [44] T. Lundstrom, *et al.* Nature **286**, 2312 (1999).
- [45] M. Kroutvar, *et al.* Nature **432**, 81 (2004).
- [46] A. V. Khaetskii *et al.* Physical Review B **64**, 125316 (2001).
- [47] E. A. Stinaff, *et al.* Science **311**(5761), 636 (2006).
- [48] D. Kim, *et al.* Nature Phys. **7**, 223 (2011).
- [49] L. Robledo, *et al.* Science **320**(5877), 772 (2008). doi:10.1126/science.1155374.
- [50] A. A. Maksimov, *et al.* Phys. Rev. B **62**, R7767 (2000). doi:10.1103/PhysRevB.62.R7767.
- [51] L. Besombes, *et al.* Phys. Rev. Lett. **93**, 207403 (2004). doi:10.1103/PhysRevLett.93.207403.
- [52] C. Le Gall, *et al.* Phys. Rev. Lett. **102**(12), 127402 (2009). doi: 10.1103/PhysRevLett.102.127402.
- [53] M. Goryca, *et al.* Phys. Rev. Lett. **103**(8), 087401 (2009). doi: 10.1103/PhysRevLett.103.087401.
- [54] Y. Léger, *et al.* Phys. Rev. Lett. **97**(10), 107401 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.97.107401.
- [55] G. Bacher, *et al.* Phys. Rev. Lett. **89**, 127201 (2002). doi:10.1103/PhysRevLett.89.127201.
- [56] J. J. Zayhowski, *et al.* Phys. Rev. B **35**, 6950 (1987). doi:10.1103/PhysRevB.35.6950.
- [57] G. Mackh, *et al.* Phys. Rev. B **49**, 10248 (1994). doi:10.1103/PhysRevB.49.10248.
- [58] J. Seufert, *et al.* Phys. Rev. Lett. **88**, 027402 (2001). doi:10.1103/PhysRevLett.88.027402.
- [59] J. Fernández-Rossier *et al.* Phys. Rev. Lett. **93**(11), 117201 (2004).
- [60] S. Maćkowski, *et al.* App. Phys. Lett **84**, 3337 (2004). doi:10.1063/1.1723694.
- [61] A. Kudelski, *et al.* Phys. Rev. Lett. **99**(24), 247209 (2007). doi: 10.1103/PhysRevLett.99.247209.
- [62] J. Kobak, *et al.* Nature Communications **5**, 3191 (2014).
- [63] Z. Wasilewski, *et al.* J. Cryst. Growth **201/202**, 1131 (1999).
- [64] J. Seufert, *et al.* Appl. Phys. Lett. **79**(7), 1033 (2001). doi:10.1063/1.1389504.
- [65] J. Seufert, *et al.* Appl. Phys. Lett. **82**(22), 3946 (2003). doi:10.1063/1.1580632.
- [66] S. Mackowski, *et al.* Phys. Rev. B **69**(20), 205325 (2004).
- [67] T. Kazimierzczuk, *et al.* Phys. Rev. B **79**(15), 153301 (2009). doi: 10.1103/PhysRevB.79.153301.

- [68] J. Suffczyński, *et al.* Phys. Rev. B **74**(8), 085319 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.085319.
- [69] K. Kowalik, *et al.* phys. stat. sol. c **3**, 3890 (2006).
- [70] J. Bellessa, *et al.* Phys. Rev. B **58**(15), 9933 (1998).
- [71] F. Tinjod, *et al.* Journal of Applied Physics **95**(1), 102 (2004). doi:10.1063/1.1631755.
- [72] J. Kobak, *et al.* Acta Phys. Pol. A **119**(5), 627 (2011).
- [73] P. Hawrylak. Phys. Rev. B **60**, 5597 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.60.5597.
- [74] R. Akimoto, *et al.* Phys. Rev. B **56**, 9726 (1997).

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1 Badania prowadzone przed uzyskaniem tytułu doktora

5.1.1 Praca magisterska

Pracę magisterską wykonywałem w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Twardowskiego. Celem moich badań było zrozumienie anomalnych wartości rozszczepień Zeemana przejść ekscytonowych obserwowanych w silnie rozcieńczonych półprzewodnikach półmagnetycznych. Oddziaływanie wymienne między jonami i nośnikami pasmowymi w tych materiałach opisywane jest standardowo w przybliżeniach pola średniego i kryształu wirtualnego. W przypadku małej koncentracji domieszek opis ten załamuje się na skutek wpływu jaki na nośniki pasmowe wywiera potencjał lokalny wprowadzany przez domieszki. Celem mojej pracy magisterskiej było zbadanie wpływu tego potencjału na rozszczepienie ekscytonowe w tellurku kadmowo-manganowym, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

W toku tych badań wykonywaliśmy pomiary namagnesowania w magnetometrze SQUID oraz pomiary odbicia w polu magnetycznym. Wyniki tych eksperymentów pozwoliły na stwierdzenie rozbieżności pomiędzy zmierzonymi wartościami rozszczepień Zeemana, a oczekiwaniami wspomnianych przybliżeń. Otrzymaliśmy zależność tych rozbieżności od gęstości domieszek. Wyniki porównaliśmy z przewidywaniami dwóch modeli uwzględniających wpływ potencjału lokalnego domieszek. Wyniki tych badań zostały opublikowane w następujących pracach:

- A1. **Ł. Kłopotowski**, M. Herbich, W. Mac, A. Stachow-Wójcik, and A. Twardowski *Influence of local potential on exciton splitting in highly diluted $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$* , Acta Physica Polonica A **92**, 837 (1997).
- A2. M. Herbich, **Ł. Kłopotowski**, W. Mac, A. Stachow-Wójcik, A. Twardowski, J. Tworzydło, M. Demianiuk *Influence of local potentials on spin splitting in diluted magnetic semiconductors*, Journal of Crystal Growth **184/185**, 992 (1998).

5.1.2 Praca doktorska

Pracę doktorską wykonywałem także w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Moim promotorem był prof. dr hab. Michał Nawrocki. Moim celem było wyznaczenie czasów tunelowania ekscytonów między studniami kwantowymi z tellurku kadmu oraz udzielenie odpowiedzi na dwa pytania: (i) czy w procesie tunelowania zachowany jest spin oraz (ii) czy ekscyton tuneluje jako całość, jedna kwazi-cząstka, czy osobno tunelują elektron i dziura. Motywacją do tych badań była z jednej strony chęć sprawdzenia istniejących modeli teoretycznych wskazujących na rolę fononów w procesie tunelowania, a z drugiej rosnące pod koniec lat dziewięćdziesiątych zainteresowanie spintroniką — wykorzystaniem spinu jako nośnika

informacji. Narzędziami eksperymentalnymi służącymi do uzyskania odpowiedzi na postawione pytania były pomiary spektroskopowe w polu magnetycznym. Pomiary magneto-odbicia i magneto-transmisji pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie badanych próbek oraz wyznaczenie parametrów istotnych do analizy badań efektywności tunelowania. Te zaś prowadzone były w oparciu z jednej strony o eksperymenty w stanie stacjonarnym — pomiary widm wzbudzenia fotoluminescencji i zjawiska Hanlego — a z drugiej o pomiary fotoluminescencji rozdzielonej czasowo.

W wyniku prowadzonych badań wykazaliśmy, że w czasie transferu pomiędzy studniami spin nośników pozostaje zachowany. Ponadto pokazałem, że efektywność tunelowanie między studniami kluczowo zależy od odstrojenia pomiędzy stanem początkowym, a końcowym tego procesu. W szczególności przedstawiliśmy dowód na rezonansowy wzrost efektywności tunelowania ekscytonów jako całości w procesie z emisją dwóch podłużnych fononów optycznych (LO).

W ramach pracy doktorskiej badałem także wpływ obecności swobodnych nośników na widma fotoluminescencji i absorpcji studni kwantowych. Wpływ ten manifestuje się pojawieniem się przejść związanych z absorpcją lub emisją przez ekscytyny naładowane. Szczegółowa analiza widm absorpcji pozwoliła zidentyfikować swobodne nośniki obecne w badanych studniach kwantowych jako elektrony. Poprzez pomiary fotoluminescencji pokazałem, że nadmiarowe elektrony generowane są światłem na skutek obecności stanów powierzchniowych służących jako pułapki dla wzbudzonych światłem dziur.

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w następujących pracach:

- B1. **Ł. Kłopotowski**, M. Nawrocki, J. A. Gaj, S. Maćkowski, E. Janik *Tunneling of spin polarized excitons in CdTe based asymmetric double quantum well structure*, Solid State Communications **119**, 147 (2001).
- B2. **Ł. Kłopotowski**, M. Nawrocki, S. Maćkowski, E. Janik *Spin conserving tunneling in asymmetric double quantum well structures*, physica status solidi b **229**, 769 (2002).
- B3. **Ł. Kłopotowski**, J. Suffczyński, S. Maćkowski, E. Janik *Exciton and charged exciton absorption in asymmetric double quantum well structures*, physica status solidi a **190**, 793 (2002).
- B4. **Ł. Kłopotowski**, J. Suffczyński, M. Nawrocki, E. Janik *Hanle effect of charged and neutral excitons in quantum wells*, Journal of Superconductivity **16**, 435 (2003).
- B5. M. Nawrocki, **Ł. Kłopotowski**, J. Suffczyński, *Optical spin injection and tunneling in asymmetric coupled II-VI quantum wells*, physica status solidi b **241**, 680 (2004).

5.2 Badania prowadzone po uzyskaniu tytułu doktora niezwiązane z tematyką rozprawy

5.2.1 Dynamika fotoluminescencji polarytonów ekscytonowych

Po zakończeniu doktoratu wyjechałem na staż podoktorski, który odbyłem na Universidad Autónoma de Madrid w grupie prof. L. Viñi. W trakcie stażu zajmowałem się badaniami kwazicząstek powstających na skutek silnego oddziaływania światła z materią: ekscytonu wytworzonego w studni kwantowej z modem pola elektromagnetycznego mikrownęki planarnej. Ponieważ te kwazicząstki — polarytony ekscytonowe — łączą w sobie właściwości ekscytonów i fotonów do tej pory pozostają interesujące z jednej strony ze względu na możliwości wytworzenia efektywnych źródeł światła, a z drugiej pozwalają badać fundamentalne zjawiska dotyczące ich bozonowej statystyki, takie jak kondensacja Bosego-Einsteina czy nadciekłość. Moja praca koncentrowała się na dwóch aspektach właściwości dynamicznych polarytonów. Z jednej strony badałem dynamikę fotoluminescencji w zależności od podstawowych parametrów charakteryzujących sprzężenie: odstrojenia energetycznego modu wnąki i ekscytonu, gęstości polarytonów czy wektora falowego

polarytonu $k_{\parallel}$. Z drugiej strony starałem się zrozumieć jakie mechanizmy wpływają na polaryzację emitowanego światła, dynamikę zmian tej polaryzacji i w szczególności dynamikę relaksacji spinu polarytonu.

W wyniku prowadzonych badań wykazaliśmy istnienie trzech zakresów gęstości polarytonów, w których dynamika fotoluminescencji i relaksacji spinu podlegają różnym mechanizmom. W zakresie liniowym, zanik fotoluminescencji jest stosunkowo powolny (na skali czasu ~ 100 ps), a relaksacja do stanu podstawowego w $k_{\parallel} = 0$ odbywa się przez rozpraszanie par polaryton—polaryton. Polaryzacja emisji zaś pochodzi od orientacji optycznej wzbudzonych nośników. W zakresie wyższych mocy pobudzenia, tzw. reżimie relaksacji stymulowanej, czasy życia fotoluminescencji skracają się do dziesiątek ps, a relaksacja do $k_{\parallel} = 0$ jest znacząco przyspieszona na skutek bozonowej stymulacji przez obsadzenie stanu końcowego. W tym zakresie mocy występują oscylacje kołowej polaryzacji fotoluminescencji, pojawiające się na skutek istnienie rozszczepienia między liniowymi modami TE i TM mikrownęki. Zwiększanie gęstości nośników ponad reżim relaksacji stymulowanej skutkuje zniszczeniem silnego sprzężenia przez ekranowanie oddziaływania kulombowskiego między nośnikami tworzącymi ekscyton. Następuje przejście do tzw. zakresu wysycenia gdzie fotoluminescencja zdominowana jest przez laserowanie plazmy elektronowo—dziurowej. Badania dynamiki fotoluminescencji wykazały, że wymienione wyżej reżimy współistnieją ze sobą. Wraz z opróżnianiem się mikrownęki i obniżaniem gęstości polarytonów następują płynne przejścia pomiędzy wspomnianymi zakresami.

Badania polaryzacji liniowej fotoluminescencji pokazały istnienie silnej anizotropii we właściwościach optycznych polarytonów. Zaobserwowany stopień polaryzacji liniowej sięga nawet 100% w reżimie relaksacji stymulowanej. Jego dokładna analiza w zależności od gęstości polarytonów pozwoliła na wykazanie, że obserwowane zjawiska nie są związane z anizotropią krystalograficzną próbki (tj. z brakiem symetrii zwierciadlanej dla dwóch intefejsów studni kwantowej). Choć zjawisko to ma dominujący wpływ na wytworzenie anizotropii polaryzacji liniowej w przejściach ekscytonowych w studniach kwantowych, w wypadku polarytonów o dużej zawartości stanu fotonowego ma pomniejsze znaczenie. Jak wykazaliśmy, dominującym wkładem do obserwowanej anizotropii jest natomiast niewielka dwójłomność zwierciadeł Bragga tworzących mikrownękę, pochodząca prawdopodobnie od jednoosiowego naprężenia w płaszczyźnie mikrownęki.

- C1. **Ł. Kłopotowski**, L. Viña, Le Si Dang, R. André, *Time-Resolved Emission from Semiconductor Microcavities*, Acta Physica Polonica **106**, 435 (2004).
- C2. **Ł. Kłopotowski**, R. Santos, A. Amo, M. D. Martín, L. Viña, R. André, *Dynamics of Polariton Emission in the Linear Regime*, Acta Physica Polonica **106**, 443 (2004).
- C3. **Ł. Kłopotowski**, A. Amo, M. D. Martín, L. Viña, R. André, *Polarization Dynamics of Microcavity Polaritons: Three Excitation Regimes*, physica status solidi (a) **202**, 357 (2005).
- C4. **Ł. Kłopotowski**, M. D. Martín, A. Amo, L. Viña, I. A. Shelykh, M. M. Glazman, G. Malpuech, A. V. Kavokin, R. André, *Optical Anisotropy and Pinning of the Linear Polarization of Light in Semiconductor Microcavities*, Solid State Communications **139**, 511 (2006).

5.2.2 Właściwości optyczne warstw i nanostruktur z tlenku cynku

Tlenek cynku jest związkiem półprzewodnikowym, który można otrzymać na drodze licznych metod od utleniania prekursorów organicznych do epitaksji z wiązek molekularnych. Wiele z metod wytwarzania ZnO jest łatwa i tania, co sprawia, że związek ten cieszy się dużym zainteresowaniem badaczy nastawionych na zastosowania. Prosta przerwa energetyczna w obszarze bliskiego nadfioletu i duża energia wiązania ekscytonu (~ 70 meV) stanowią o atrakcyjności ZnO do zastosowań optoelektronicznych. Ponadto, przewidywania teoretyczne mówią, że domieszkowanie ZnO jonami metali przejściowych (w szczególności jonami manganu) powinno doprowadzić do pojawienia

się ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej, przy odpowiedniej koncentracji dziur. Przez długi czas uzyskanie półprzewodników ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej stanowiło cel badaczy rozwijających elektronikę spinową. W konsekwencji prace nad domieszkowaniem ZnO na typ *p* oraz domieszkowanie jonami Mn było zagadnieniem, któremu poświęcano dużo uwagi.

Po powrocie ze stażu podoktorskiego zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Jednym z pierwszych zagadnień jakimi się zajmowałem było uzyskanie i zbadanie właściwości optycznych ZnO otrzymywanych przez utlenianie tellurku cynku otrzymanego w epitaksji z wiązek molekularnych. Metoda ta została zastosowana ze względu na stosunkową łatwość domieszkowania na typ *p* warstw ZnTe, w przeciwieństwie do warstw i kryształów z ZnO, które, jak bardzo długo argumentowano, mogą wykazywać tylko przewodnictwo elektronowe.

Praca Z1 dotyczy badań nad rozszczepieniem Zeemana w związku stopowym ZnMnO domieszkowanym na typ *p*. Moja rola w tych badaniach polegała na asystowaniu w pomiarach fotoluminescencji oraz na pomocy w pomiarach fotoluminescencji w polu magnetycznym. Zaobserwowaliśmy rozszczepienia powiększone przez oddziaływanie wymienne nośników z jonami Mn, co dowiodło uzyskaniu półmagnetycznego związku stopowego oraz pozwoliło na wyznaczenie całki wymiany.

W pracy Z2 przedstawione zostały wyniki badań dotyczących domieszkowania ZnO na typ *p*. Pokazano, że domieszkowanie jonami azotu jest mniej wydajne niż domieszkowanie akceptorami arsenowymi, które dyfundują do warstwy ZnO podczas wygrzewania warstwy epitaksjalnej ZnTe wyhodowanej na GaAs. W widmach fotoluminescencji zidentyfikowaliśmy linie związane z ekscytonami związanymi na poszczególnych akceptorach, co było istotnym elementem interpretacji wyników transportowych. Moją rolą w tych badaniach była pomoc w pomiarach fotoluminescencji.

W ramach rozwijania technologii wytwarzania nanostruktur z ZnO badane były także tetrapody i nanodrut (patrz prace odpowiednio Z3 i Z4). Nanostruktury te uzyskane zostały odpowiednio w nisko-ciśnieniowej syntezie z fazy pary oraz metodą karbotermalną. Są to stosunkowo łatwe metody uzyskiwania monokrystalicznych nanoobjektów. Nanodrut charakteryzują się długością kilku mikronów i średnicą około 100 nm. Tetrapody zaś wykazują różne rozmiary w zależności od temperatury wzrostu. Obie klasy próbek charakteryzują się wydajną fotoluminescencją, widzialną w temperaturze pokojowej. Moją rolą w tych badaniach było asystowanie przy pomiarach fotoluminescencji i pomoc w interpretacji wyników.

Uczestniczyłem także w badaniach nanostruktur z ZnO otrzymywanych przez elektrospinning. W tej metodzie roztwór polimerowy zawierający octan cynku formowany jest w nić, którą za pomocą różnicy potencjałów można osadzać na określonych podłożach. Pod wpływem wypiekania octan cynku utlenia się i tworzą się nanowłókna z ZnO składające się z monokrystalicznych nanocząstek o rozmiarach od kilku do 100 nm. Duży stosunek powierzchni do objętości i łatwość deponowania nanowłókien na określonych podłożach daje nadzieję na zastosowanie tej metody do wytworzenia nanosensorów. Celem badań w których uczestniczyłem było zbadanie właściwości optycznych nanowłókien z ZnO i w szczególności określenie ich wrażliwości na otoczenie. Wyniki zostały opublikowane w pracach Z5, Z6 i Z7. Przedstawiono tam zarówno charakterystykę morfologiczną i krystalograficzną uzyskanych struktur, jak i badania właściwości fotoluminescencyjnych i sensorycznych. Moim wkładem w te badania było wykonanie pomiarów fotoluminescencji, a także ustawienie pomiarów dynamiki fotoczułości, interpretacja wyników i pisanie manuskryptów. W szczególności w pracach tych wykazaliśmy rolę adsorpcji cząsteczkowego tlenu na przewodność nanowłókien (Z5), możliwość uzyskania biokompatybilnych nanowłókien magnetycznych (Z6) oraz pokazaliśmy jak zwiększyć przewodność i czułość nanowłókien przez odpowiednią pasywację stanów powierzchniowych (Z7).

Z1. E. Przeździecka, E. Kamińska, M. Kiecana, M. Sawicki, **Ł. Kłopotowski**, W. Pacuski, and

- J. Kossut, *Magneto-optical properties of the diluted magnetic semiconductor p-type ZnMnO*, Solid State Communications **139**, 541 (2006).
- Z2. E. Przeździecka, E. Kamińska, K. P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, **Ł. Kłopotowski**, and J. Kossut, *Photoluminescence Study and Structural Characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors*, Semiconductor Science and Technology **22**, 10 (2007).
- Z3. W. Zaleszczyk, K. Fronc, M. Aleszkiewicz, W. Paszkowicz, J. Wróbel, P. Dłużewski, S. Kret, M. Klepka, **Ł. Kłopotowski**, G. Karczewski and T. Wojtowicz, *Photoluminescence Properties of ZnO and ZnCdO Nanowires*, Acta Physica Polonica **112**, 357 (2007).
- Z4. W. Zaleszczyk, K. Fronc, E. Przeździecka, E. Janik, M. Czapkiewicz, J. Wróbel, W. Paszkowicz, **Ł. Kłopotowski**, G. Karczewski, T. Wojtowicz, and A. Presz *Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires Grown on Ni Substrate*, Acta Physica Polonica **114**, 1451 (2008).
- Z5. A. Baranowska-Korczyc, K. Fronc, **Ł. Kłopotowski**, A. Reszka, K. Sobczak, W. Paszkowicz, K. Dybko, P. Dłużewski, B. J. Kowalski, D. Elbaum, *Light- and environment-sensitive electrospun ZnO nanofibers*, RSC Advances **3**, 5656 (2013).
- Z6. A. Baranowska-Korczyc, A. Reszka, K. Sobczak, B. Sikora, P. Dziawa, M. Aleszkiewicz, **Ł. Kłopotowski**, W. Paszkowicz, P. Dłużewski, B. J. Kowalski, T. A. Kowalewski, M. Sawicki, D. Elbaum, K. Fronc, *Magnetic Fe doped ZnO nanofibers obtained by electrospinning*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **61**, 494 (2012).
- Z7. A. Baranowska-Korczyc, K. Sobczak, P. Dłużewski, A. Reszka, B. J. Kowalski, **Ł. Kłopotowski**, D. Elbaum, K. Fronc, *Facile synthesis of core/shell ZnO/ZnS nanofibers by electrospinning and gas-phase sulfidation for biosensor applications*, Physical Chemistry Chemical Physics **17**, 24029 (2015).
- Z8. J. Mikulski, B. Sikora, K. Fronc, P. Aleshkevych, S. Kret, J. Suffczyński, J. Papierska, **Ł. Kłopotowski**, and J. Kossut, *Synthesis and magnetooptic characterization of Cu-doped ZnO/MgO and ZnO/oleic acid core/shell nanoparticles*, RSC Advances **6**, 44820 (2016).

5.2.3 Nanodruty z tellurku cynku

Nanodruty to nanostruktury o dużym stosunku długości do średnicy. Choć mówi się o nich jako o strukturach jednowymiarowych, zazwyczaj ich średnica znacznie przewyższa promień Bohra ekscytonu i w związku z tym gęstość stanów elektronowych jest taka jak dla materiałów objętościowych. Ich właściwości optyczne nie wykazują zatem cech obniżonej wymiarowości, jednak silna anizotropia kształtu i duży stosunek powierzchni do objętości sprawiają, że nanodruty posiadają istotny potencjał w zastosowaniach fotonicznych i sensorycznych. Dodatkową konsekwencją, anizotropii kształtu która wyróżnia heterostrukture z nanodrutów od heterostruktur planarnych jest możliwość łączenia materiałów o większym niedopasowaniu sieciowym bez wytwarzania defektów. We wzroście planarnym niedopasowanie sieciowe skutkuje naprężeniami i pojawieniem się dyslokacji znacznie obniżających jakość optyczną i właściwości transportowe. Heterostrukture w nanodrutach potrafią zaakomodować znacznie większe naprężenia bez wytwarzania defektów.

Prowadzone badania dotyczyły właściwości luminescencyjnych nanodrutów z tellurku cynku. Motywacją do nich były potencjalne zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych działających w tzw. żółtym zakresie spektralnym. Badania dotyczyły zarówno właściwości fotoluminescencyjnych samych nanodrutów z ZnTe, jak i kropek z kwantowych z tellurku kadmu wyhodowanych w nanodrutach z ZnTe. Ze względu na bliskość stanów powierzchniowych, nanodrut z ZnTe nie wykazuje świecenia. Wytwarza się zatem radialną heterostrukturę otaczając rdzeń z

ZnTe otoczką z półprzewodnika o większej przerwie energetycznej. Moim wkładem do prac D1. i D2. było prowadzenie pomiarów anizotropii polaryzacji liniowej fotoluminescencji pojedynczych nanodrutów. Badania te stanowiły element charakteryzacji optycznej tych nanostruktur.

Celem pracy D3. było ilościowe opisanie wpływu grubości otoczki na intensywność fotoluminescencji z rdzenia. Przeprowadzono badania dynamiki fotoluminescencji zarówno na zespołach nanodrutów jak i na pojedynczych nanostrukturach. Pokazano, że zarówno czas życia jak i intensywność świecenia kontrolowane są przez prawdopodobieństwo tunelowania elektronów z drutów do stanów powierzchniowych. Otoczka stanowi barierę tunelową i zatem jej grubość steruje efektywnością tego procesu. Fenomenologiczny model pozwolił na opisanie uzyskanych wyników eksperymentalnych a także na zaproponowanie strategii zwiększenia wydajności świecenia. Ponadto, badania fotoluminescencji pojedynczych nanodrutów pokazały, że pod wpływem pobudzenia silnym impulsem laserowym w nanodrutach powstaje tak duża koncentracja nośników, że oddziaływania wielociałowe prowadzą do renormalizacji przerwy energetycznej i świecenia elektronowo-dziurowej plazmy. Wykonane badania zostały przeze mnie zaplanowane, a także sprawowałem opiekę nad ich analizą i interpretacją. Zaproponowałem model teoretyczny pozwalający na ilościowy opis wyników oraz napisałem większą część artykułu.

Interesowałem się także właściwościami heterostruktur osiowych — kropek kwantowych z CdTe wyhodowanych w nanodrutach z ZnTe. Wytwarzanie kropek w nanodrutach nie polega na relaksacji naprężeń jak w metodzie Stranskiego—Krastanova stosowanej do produkcji kropek we wzroście planarnym. Kropka hodowana jest jako osiowa wstawka do jednowymiarowej struktury hodowanej w dodatku wzdłuż innego kierunku krystalograficznego i w związku z tym może istotnie różnić się pod względem właściwości optycznych. Celem pracy D4. była w szczególności identyfikacja stanu podstawowego ekscytynu, który dla określonych rozmiarów kropki może być lekkodziurowy. Metodą badawczą były pomiary anizotropii rozszczepienia Zeemana przejścia ekscytynowego w zależności od orientacji pola magnetycznego względem osi długiej nanodrutu. Pomiary wykazały, że rozszczepienie dla pola równoległego do osi nanodrutu jest kilka razy większe niż dla kierunku prostopadłego co świadczy o ciężkodziurowym stanie podstawowym. Zastosowanie modelu teoretycznego pozwoliło na określenie stopnia mieszania stanów ciężko- i lekkodziurowych w stanie podstawowym ekscytynu. Praca D4. składa się zasadniczo z dwóch części — jednej poświęconej badaniom heterostruktur radialnych typu rdzeń/otoczka i drugiej, w której badane są kropki w nanodrutach, czyli heterostruktury osiowe. Mój wkład związany był głównie z drugą częścią badań. Uczestniczyłem w pomiarach fotoluminescencji w obracanym polu magnetycznym, opiekowałem się analizą danych doświadczalnych, zaproponowałem model do opisu anizotropii rozszczepienia Zeemana ekscytynu w zależności od kąta między osią wzrostu kropki i pola magnetycznego oraz uczestniczyłem w pisaniu artykułu.

Ponadto, prowadziliśmy badania nad identyfikacją przejść optycznych w widmach z pojedynczych kropek w nanodrutach w oparciu o zależność intensywności świecenia od gęstości pobudzenia. Tą metodą udało się zidentyfikować tylko niektóre przejścia oraz zaobserwować świecenie z wyższych stanów wzbudzonych. Uzyskane wyniki opisano w pracy D5. Mój udział w tej pracy polegał na obmyśleniu eksperymentów, pomocy w ich przeprowadzeniu, opiece nad analizą wyników i pomocy w pisaniu artykułu.

- D1. P. Wojnar, M. Szymura, W. Zaleszczyk, **Ł. Kłopotowski**, E. Janik, M. Wiater, L. T. Baczewski, S. Kret, G. Karczewski, J. Kossut and T. Wojtowicz, *Activation of an intense near band edge emission from ZnTe/ZnMgTe core/shell nanowires grown on silicon*, Nanotechnology **24**, 365201 (2013).
- D2. P. Wojnar, M. Zieliński, E. Janik, W. Zaleszczyk, T. Wojciechowski, R. Wojnar, M. Szymura, **Ł. Kłopotowski**, L. T. Baczewski, A. Pietruchik, M. Wiater, S. Kret, G. Karczewski, T. Wojtowicz and J. Kossut, *Strain-induced energy gap variation in ZnTe/ZnMgTe core/shell nanowires*, Applied Physics Letters **104**, 163111 (2014).
- D3. M. Szymura, **Ł. Kłopotowski**, A. A. Mitioglu, P. Wojnar, G. Karczewski, T. Wojto-

wicz, D. K. Maude, P. Płochocka, and J. Kossut, *Exciton and carrier dynamics in ZnTe-Zn_{1-x}MgxTe core-shell nanowires*, Physical Review B **93**, 155429 (2016).

D4. M. Szymura, P. Wojnar, **Ł. Kłopotowski**, J. Suffczyński, M. Goryca, T. Smoleński, P. Kosacki, W. Zaleszczyk, T. Wojciechowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz and J. Kossut, *Spin Splitting Anisotropy in Single Diluted Magnetic Nanowire Heterostructures*, Nano Letters **15**, 1972 (2015).

D5. M. Szymura, **Ł. Kłopotowski**, P. Wojnar, G. Karczewski, T. Wojtowicz and J. Kossut, *Identification of Optical Transitions from CdTe and CdMnTe Quantum Dots Embedded in ZnTe Nanowires*, Acta Physica Polonica **124**, 824 (2013).

5.2.4 Ekscytony w półprzewodnikach dwuwymiarowych

Po zakończeniu badań nad kropkami kwantowymi zainteresowałem się półprzewodnikami dwuwymiarowymi takimi jak dwuchalkogenki metali przejściowych. Związki te, podobnie jak grafen, składają się z atomowo cienkich warstw związanych ze sobą słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. W formie objętościowej ich przerwa energetyczna jest skośna. Techniki eksfoliacyjne pozwalają na ekstrakcję monowarstw, które charakteryzują się przerwą prostą w punktach K strefy Brillouina. Grubość monowarstwy, która wynosi około 7 Å sprawia, że zjawiska ekscytonowe są w tych materiałach znacznie silniejsze niż we wcześniej znanych półprzewodnikach i ich nanostrukturach. Energie wiązania sięgają kilkuset meV. Ponadto, brak symetrii inwersji sprawia, że doliny $+K$ i $-K$ nie są ekwiwalentne. Moment orbitalny związany z Blochowską funkcją falową elektronu w dolinach $+K$ i $-K$ ma przeciwny znak, co pozwala traktować dolinę jako binarny indeks, pseudospin. Co ważniejsze, właściwość ta pozwala generować elektrony w dolinach $\pm K$ selektywnie przez pobudzenie światłem spolaryzowanym kołowo w polaryzacji $\sigma^\pm$. Manipulacja pseudospinem dolinowym może znaleźć zastosowanie w nowych urządzeniach do kwantowego przetwarzania informacji.

Badania nad zjawiskami dolinowymi w dwuchalkogenkach metali przejściowych prowadzę we współpracy z Laboratoire National de Champs Magnétique Intenses — Toulouse. Spektroskopia w wysokich polach magnetycznych pozwala uzyskać informację o naturze stanów elektronowych tworzących ekscyton. Rozszczepienie Zeemana zazwyczaj skaluje się z czynnikiem Landégo $g = -4$, wynikającym z atomowych orbitali typu p budujących pasmo przewodnictwa. W pracy P1 zbadaliśmy rozszczepienia stanów ekscytonowych w polach do 70 T i pokazaliśmy odstępstwa od $g = -4$ oraz przedyskutowaliśmy wpływ naprężeń na wielkości rozszczepień Zeemana. Mój wkład do tej pracy polegał na pomocy w interpretacji wyników oraz uczestnictwie w pisaniu artykułu. Monowarstwy badane w pracy P1 uzyskane zostały przez hodowanie metodą depozycji z fazy gazowej. Badałem także monowarstwy dwuchalkogenków metali przejściowych uzyskiwane przez eksfoliację eksfoliację w cieczy. Jest to metoda atrakcyjna z jednej strony przez swoją prostotę, a z drugiej jest znacznie lepiej skalowalna niż eksfoliacja mechaniczną, co pozwala myśleć o jej zastosowaniu w praktyce. W pracy P2 pokazałem, że ekscytony w nanowarstwach uzyskiwanych w cieczy są zlokalizowane, najprawdopodobniej na krawędziach tych nanowarstw. Dzięki temu zachowują się podobnie do kropek kwantowych: wykazują dużą wrażliwość na otoczenie, a ich rozszczepienie Zeemana jest znacznie większe niż ekscytonów swobodnych. Dzieje się tak na skutek lokalizacji przestrzennej, która sprawia, że wektor falowy nie jest dobrą liczbą kwantową, podobnie jak w innych strukturach zerowymiarowych. W pracy P2 pokazałem także, że fotoluminescencja z owych stanów zlokalizowanych wykazuje duży stopień polaryzacji kołowej odziedziczony po dolinowo spolaryzowanych ekscytonach wytworzonych w procesie absorpcji światła. Mój wkład w pracę P2 polegał na wykonaniu pomiarów, przeanalizowaniu i zinterpretowaniu danych oraz napisaniu manuskryptu.

Ponadto uczestniczyłem w badaniach nad innym półprzewodnikiem dwuwymiarowym — monowarstwowym czarnym fosforem (zwanym czasem w analogii do grafenu — fosforenem). W pracy P3 zbadaliśmy wpływ gęstości pobudzania na dynamikę fotoluminescencji i pokazaliśmy, że

w fosforenie można uzyskać istotnie wyższe gęstości ekscytonów niż w dwuchalkogenkach metali przejściowych. Zjawiskiem limitującym tę gęstość jest ekscytonowy analog zjawiska Auger. Pokazaliśmy, że efektywność anihilacji ekscytonów przez ten proces jest 1–2 rzędy wielkości niższa niż w innych półprzewodnikach dwuwymiarowych. Mój wkład w tę pracę polegał na zaproponowaniu metody analizy danych i uczestniczeniu w opracowywaniu wyników i pisaniu manuskryptu.

- P1. A. A. Mitioğlu, K. Galkowski, A. Surrente, **Ł. Kłopotowski**, D. Dumcenco, A. Kis, D. K. Maude, and P. Plochocka, *Magnetoexcitons in large area CVD-grown monolayer MoS₂ and MoSe₂ on sapphire*, Physical Review B **93**, 165412 (2016).
- P2. **Ł. Kłopotowski**, C. Backes, A. A. Mitioğlu, V. Vega-Mayoral, D. Hanlon, J. N. Coleman, V. Y. Ivanov, D. K. Maude, and P. Plochocka, *Revealing the nature of excitons in liquid exfoliated monolayer tungsten disulfide*, Nanotechnology **27**, 425701 (2016).
- P3. A. Surrente, A. A. Mitioğlu, K. Galkowski, **Ł. Kłopotowski**, W. Tabis, B. Vignolle, D. K. Maude, and P. Plochocka, *Onset of exciton-exciton annihilation in single-layer black phosphorus*, Physical Review B **94**, 075425 (2016).

5.3 Badania prowadzone po uzyskaniu tytułu doktora związane z tematyką rozprawy

Pozostałe badania związane ze spektroskopią pojedynczych kropek kwantowych z CdTe prowadziłem we współpracy z grupą prof. Piotra Kossackiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Prace te w większości (Q2, Q3, i Q4) dotyczyły struktury subtelnej przejść ekscytonowych. W artykule Q2 przeanalizowaliśmy wpływ oddziaływania wymiennego elektron–dziura na widma ujemnie naładowanego bieksytonu $2X^-$ i podwójnie ujemnie naładowanego ekscytonu X^{2-} . Pokazaliśmy jak wpływ ten rywalizuje z efektem Zeemana w przypadku widm mierzonych w polu magnetycznym. Co ważne z punktu widzenia głównego osiągnięcia, które zgłaszam w niniejszej rozprawie, w pracy Q2 przedstawiliśmy statystyki przesunięć spektroskopowych dla X^+ i X^- . Analiza około 100 kropek potwierdziła uniwersalność sekwencji linii przedstawionej wcześniej w pracy H3. Mój wkład w pracę Q2 polegał na uczestnictwie w pomiarach przesunięć spektroskopowych, w analizie wyników i w pisaniu artykułu. W pracy Q4 zbadaliśmy natomiast wpływ wymiany elektron–elektron na właściwości przejścia X^{2-} . Mój wkład w te prace polegał na uczestnictwie w pomiarach fotoluminescencji i pisaniu manuskryptu.

Rozszczepienie wymienne elektron–dziura znosi degenerację między ciemnym i jasnym stanem ekscytonowym. Stan ciemny leży w niższej energii i jego populacja w kropkach z InAs może zanikać przez odwrócenie spinu jednego z nośników i konwersję do stanu jasnego. W pracy Q3 pokazaliśmy, że możliwy jest inny mechanizm, który dominuje w kropkach z CdTe. Mianowicie mieszanie ciężko- i lekkodziurowych stanów umożliwia rekombinację takiego „ciemnego” ekscytonu. Emisja fotonów odbywa się wówczas wzdłuż kierunku prostopadłego do osi wzrostu — z krawędzi próbki. Mój wkład w Q3 polegał na uczestnictwie w pomiarach emisji fotoluminescencji z krawędzi, w dyskusji wyników i w pisaniu manuskryptu.

Dodatkowo, uczestniczyłem w badaniach fotoluminescencji z kropek kwantowych umieszczonych w strukturach fonicznych — praca Q1. Mój wkład w tę publikację polegał na uczestnictwie w pomiarach obrazowania optycznych modów wewnątrz rezonansowej zawierającej kropki kwantowe.

- Q1. T. Jakubczyk, T. Kazimierczuk, A. Golnik, P. Bienias, W. Pacuski, C. Kruse, D. Hommel, **Ł. Kłopotowski**, T. Wojtowicz, J. A. Gaj, *Optical Study of ZnTe-Based 2D and 0D Photonic Structures Containing CdTe/ZnTe Quantum Dot*, Acta Physica Polonica A **116**, 888 (2009).
- Q2. T. Kazimierczuk, T. Smolenski, M. Goryca, **Ł. Kłopotowski**, P. Wojnar, K. Fronc, A. Golnik, M. Nawrocki, J. A. Gaj, P. Kossacki, *Magnetophotoluminescence study of intershell exchange interaction in CdTe/ZnTe quantum dots*, Physical Review B **84**, 165319 (2011).

- Q3. T. Smoleński, T. Kazimierczuk, M. Goryca, M. Jakubczyk, **Ł. Kłopotowski**, L. Cywinski, P. Wojnar, A. Golnik, P. Kossacki, *In-plane radiative recombination channel of a dark exciton in self-assembled quantum dots*, Physical Review B **86**, 241305 (2012).
- Q4. T. Kazimierczuk, T. Smoleński, J. Kobak, M. Goryca, W. Pacuski, A. Golnik, K. Fronc, **Ł. Kłopotowski**, P. Wojnar, P. Kossacki, *Optical study of electron-electron exchange interaction in CdTe/ZnTe quantum dots*, Physical Review B **87**, 195302 (2013).

5.4 Udział w projektach badawczych

Jako kierownik:

- 2000: Grant Komitetu Badań Naukowych nr 2 P03B 157 18 *Tunelowanie ekscytonów w niesymetrycznym układzie studni kwantowych*
- 2008 — 2009: Program Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego POLONIUM
- 2007 — 2010: Grant Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N202 0634 33 *Elektryczne sterowanie stanem spinowym kropek kwantowych z CdTe domieszkowanych manganem*
- 2011 — 2014: Grant OPUS Narodowego Centrum Nauki nr 2011/01/B/ST3/02287 *Magnetyczne molekuly z kropek kwantowych z CdMnTe*
- 2016 — 2018: Projekt PICS (według umowy dwustronnej PAN — CNRS) *Relaksacja spinu i pseudospinu w półprzewodnikach dwuwymiarowych*

Jako wykonawca:

- 2002 — 2003: Grant promotorski Komitetu Badań Naukowych nr 2 P03B 111 22 *Badania magnetooptyczne tunelowania ekscytonów w asymetrycznym układzie studni kwantowych*
- 2002: Grant zamawiany Komitetu Badań Naukowych nr PBZ-KBN-044/P03/2001 *Elektro-nika spinowa - optyczne badania korelacji spinowych*
- 2004 — 2005: Grant w ramach VI Projektu Ramowego *Novel Scalable Memory Concepts and Technologies*
- 2014 — 2016: Grant Sonata 1 Narodowego Centrum Nauki nr 2011/01/D/ST5/05039 *Wytwarzanie optycznie aktywnych radialnych i osiowych heterostruktur w nanodrutach tellurowych*
- 2014 — obecnie: Grant Maestro 4 Narodowego Centrum Nauki nr 2013/08/A/ST3/00297 *Magnetyczne półprzewodnikowe kropki kwantowe z miedzią*

5.5 Wygłoszone wykłady konferencyjne

1. 2016: Carbon Nanotubes meet 2D materials 2016, Heidelberg, Niemcy — *Spin-valley dynamics in monolayer transition metal dichalcogenides* — referat zaproszony
2. 2016: 33rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Beijing, Chiny, *Intervalley exciton relaxation in monolayer tungsten diselenide under strong excitation*
3. 2016: NanoTech Poland, Poznań, *Excitons in two dimensions — optical properties of liquid exfoliated monolayer WS₂* — referat zaproszony

4. 2016: 45th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszwieć, Wisła, *Inter-valley exciton relaxation in strongly excited monolayer WSe₂*
5. 2014: 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors, Austin, USA, *Electronic Coupling in Double CdTe Quantum Dots*
6. 2011: 40th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszwieć, Wisła, *Charging effects in self-assembled CdTe quantum dots* — referat zaproszony
7. 2011: 15th International Conference on II-VI Compounds Cancún, Meksyk, *Charge Control and Storage in Self-Assembled CdTe Quantum Dots*
8. 2011: Zjazd Fizyków Polskich, Lublin, *Spontaniczne namagnesowanie w półprzewodnikowych kropkach kwantowych*
9. 2011: Sympozjum Polskiej i Rosyjskiej Akademii Nauk, Warszawa, *Charging Effects in Self-Assembled CdTe Quantum Dots*
10. 2011: Spotkanie programu Narodowe Laboratorium Technologii Kwantowych, Warszawa, *Optyczne tworzenie namagnesowania w kropkach kwantowych z CdMnTe*
11. 2010: Canada – France Symposium, Ottawa, Kanada, *Towards Electrically Controlled Magnetization in Single CdMnTe Quantum Dots* — referat zaproszony
12. 2010: 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, Seul, Korea Płd., *Formation Dynamics of Spontaneous Magnetization in Single Self-assembled CdMnTe Quantum Dots*
13. 2010: 39th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszwieć, Wisła, *Formation Dynamics of Magnetic Polarons in Single Self-assembled CdMnTe Quantum Dots*
14. 2009: Candian – Japanese – Polish Symposium, Wrocław, *Coulomb Interactions and Charge Storage in CdTe Quantum Dots* — referat zaproszony
15. 2009: III Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Warszawa, *Kropki kwantowe w polu elektrycznym* — referat zaproszony
16. 2008: Optics of Nanostructures, Toruń, *Photoluminescence Spectroscopy of Single Self-assembled CdTe Quantum Dots in Electric Fields*
17. 2008: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro, Brazylia, *Quantum Confined Stark Effect in Single Self-assembled CdTe Quantum Dots*
18. 2007: International Workshop on Quantum Dot Lasers and Applications, Wrocław, *Optical and electrical charging of self assembled CdTe quantum dots*
19. 2006: 35th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszwieć, *Spatial Mapping of the Probability Densities of Carriers Confined in Rectangular Quantum Wells*
20. 2004: Physics of Light-Matter Coupling in Nitrides 4, Sankt-Petersburg, Rosja, *Polarization dynamics of microcavity polaritons: Three excitation regimes*
21. 2004: 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, USA, *Polarization of Light Emission in Semiconductor Microcavities: Dispersion Mapping*

22. 2003: Quantum State Engineering and Ultrafast Optical Interactions in Semiconductors, Toledo, Hiszpania *Intra- and Interwell Spin Relaxation In an Asymmetric Double Quantum Well System*
23. 2003: International Conference on Hot Carriers in Semiconductors, Modena, Włochy, *Tunneling of Spin Polarized Holes In Asymmetric Double Quantum Well System*
24. 2002: Mini-Symposium on Optical Orientation and Spintronics, Lake District, Wielka Brytania, *Hanle Effect of Quantum Well Excitons*
25. 2001: 10th International Conference on II-VI Compounds, Brema, Niemcy, *Spin Conserving Tunneling In Asymmetric Double Quantum Well Structures*
26. 2001: High Magnetic Field Network Annual Meeting, Nijmegen, Holandia,
27. 2001: 30th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszwieć, *Exciton Spin and Energy Relaxation Studies in Asymmetric Double Quantum Well Structure*

5.6 Współpraca z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi

- Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki — Współpraca z grupą prof. M. Nawrockiego i prof. P. Kossackiego dotycząca badań magnetospektroskopii pojedynczych kropek kwantowych, a także badań nad składowaniem ładunku w tychże. Owocem tej współpracy są prace H1, H2, H6 i H9.
- University of Sheffield, Wielka Brytania — Współpraca z grupą prof. M. S. Skolnicka i A. I. Tartakowkiego dotycząca badań nad zjawiskiem Starka w pojedynczych kropkach kwantowych umieszczonych w diodzie Schottky’ego. Owocem tej współpracy są prace H4 i H5.
- Laboratoire de Photonique et Nanostructures, CNRS, Marcoussis, Francja — Współpraca z prof. O. Krebssem dotycząca wytwarzania i charakteryzacji diód Schottky’ego zawierających kropki kwantowe. Owocem tej współpracy są publikacje H4 i H5.
- Institut de NanoScience de Paris, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, Francja — Współpraca z grupą V. Voliotis dotycząca badań dynamiki fotoluminescencji z pojedynczych kropek kwantowych. Owocem tej współpracy są prace H2, H3, H4 i H5.
- Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy — Współpraca z prof. M. Parlińską-Wojtan (obecnie Akademia Górniczo-Hutnicza) dotycząca badań strukturalnych metodą elektronowej mikroskopii transmisyjnej nad układami podwójnych kropek. Owocem tej współpracy jest praca H8.
- Laboratoire National de Champs Magnétique Intenses, Tuluza, Francja — Współpraca z grupą dr. P. Plochockiej-Maude dotycząca badań półprzewodników dwuwymiarowych.

5.7 Staże zagraniczne

- 1999: Université Montpellier II, Francja — Badania rozdzielonej czasowo fotoluminescencji w układzie z kamerą smugową.
- 2001: Universidad Autónoma de Madrid, Hiszpania — Badania fotoluminescencji w układzie typu *up-conversion*.
- 2002: École Polytechnique Fédéral de Lausanne, Szwajcaria — Badania dynamiki tunelowania ekscytonów w asymetrycznym układzie studni kwantowych.

- 2003 — 2004: Universidad Autónoma de Madrid, Hiszpania — Staż podoktorski. Mapowanie dyspersji i badania dynamiki polarytonów ekscytonowych w mikrownękach planarnych.
- 2006: Laboratoire de Photonique et Nanostructures, CNRS, Marcoussis, Francja — Technologia wytwarzania kontaktów elektrycznych do diód Schottky’ego.
- 2007 — 2008: Department of Physics and Astronomy, University of Sheffield, Wielka Brytania — Dwa kilkutygodniowe pobyty. Pomiary kwantowego zjawiska Starka w kropkach kwantowych z tellurku kadmu.
- 2008 — 2010: Institut de NanoScience de Paris, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, Francja — Trzy parotygodniowe pobyty. Badania dynamiki tworzenia się spontanicznego namagnesowania w kropkach kwantowych z tellurku kadmu zawierających jonu manganu.
- 2010: Laboratoire National de Champs Magnétique Intenses, Grenoble, Francja — Badania magnetofotoluminescencji kropek kwantowych z tellurku kadmu zawierających jonu manganu umieszczonych w diodach *p-i-n*.
- 2015: Laboratoire National de Champs Magnétique Intenses, Tuluza, Francja — Badania polaryzacji dolinowej w płatkach z dwusiarczku wolframu uzyskanych metodą eksfoliacji w cieczy
- 2016: Laboratoire National de Champs Magnétique Intenses, Tuluza, Francja — Badania absorpcji przejściowej w monowarstwach z dwuselenku molibdenu otrzymanych metodą osadzania z fazy pary

5.8 Nagrody

- 2001: Young Authors’ Award (Nagroda dla młodych badaczy) na Międzynarodowej Konferencji Związków II - VI, Brema
- 2003: Stypendium Krajowe dla Młodych Naukowców START, Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej

6 Inna działalność

6.1 Działalność dydaktyczna

- 2011 — obecnie: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — prowadzenie pracy doktorskiej Małgorzaty Szymury (promotor pomocniczy)
- 2012 — 2016: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — współprowadzenie Laboratorium *Technologie i projektowanie nowych materiałów* dla II/III roku Inżynierii Nanostruktur, makrokierunku Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Cztery semestry.
- 2013 — 2014: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — opieka nad praktykantami z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Dwie osoby.
- 2010 — 2011: Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego — Promotor pracy magisterskiej mgr Małgorzaty Szymury *Spektroskopia pojedynczych kropek kwantowych z CdMnTe*.
- 2012: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — Wykład dla studentów Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej na temat nieklasycznych źródeł światła.

- 2011: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — Wykład dla studentów Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej na temat zastosowań kropek kwantowych w kryptografii kwantowej.
- 2010: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk — Wykład dla studentów Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej na temat kropek kwantowych jako źródeł pojedynczych fotonów.
- 2008: Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego — Promotor pracy magisterskiej mgr Agnieszki Gruszczyńskiej *Mapowanie funkcji falowych w studniach kwantowych przy użyciu efektu Zeemana*.
- 2003: Universidad Autónoma de Madrid, Hiszpania — Prowadzenie indywidualnej pracowni magisterskiej.
- 1997 — 2002: Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Prowadzenie ćwiczeń rachunkowych dla studentów I i II roku fizyki ze Wstępu do Fizyki. Łącznie pięć semestrów. Dodatkowo jeden semestr ćwiczeń ze Wstępu do Fizyki Atomu, Cząsteczki i Ciała Stałego dla studiów licencjackich (podówczas osobnych od magisterskich) i kolegium nauczycielskiego.

6.2 Działalność popularyzatorska

- 2016: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Kropki kwantowe: jak świecą zerowymiarowe pułapki dla elektronów*.
- 2012: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Kropki kwantowe: jak świecą zerowymiarowe pułapki dla elektronów*.
- 2011: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Kropki kwantowe: jak świecą zerowymiarowe pułapki dla elektronów*.
- 2010: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Kwantowy efekt Halla - przepływ elektronów w nanometrowych warstwach półprzewodnika i wyznaczenie stałej Plancka*.
- 2009: Zajęcia dla uczestników Interdyscyplinarnego Obozu Krajowego Funduszu na Rzecz Dzieci w Otwocku *Śpiewające piaski, czyli tworzenie się wzorów w wibrujących warstwach granulek*.
- 2008: Zajęcia dla uczestników Interdyscyplinarnego Obozu Krajowego Funduszu na Rzecz Dzieci w Otwocku *Spektroskopia oddechu*.
- 2006: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Zależność koloru świecenia struktur półprzewodnikowych od wymiaru*.
- 2005: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Zależność koloru świecenia struktur półprzewodnikowych od wymiaru*.
- 1996: Warsztaty dla stypendystów Krajowego Funduszu na rzecz Dzieci *Interferencja i dyfrakcja*.

6.3 Działalność organizacyjna

- 2012 — 2015: Członek Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.
- 2011 — 2015: Przewodniczący sesji szkoleniowej na International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Jaszowiec. Członek komitetu programowego.

6.4 Tworzenie warsztatu pracy

- 2008: Stworzenie laboratorium do mikrospektroskopii nanostruktur. Laboratorium to pozwala na badania fotoluminescencji i odbicia z rozdzielczością przestrzenną ograniczoną dyfrakcyjnie, czyli około $2\text{ }\mu\text{m}$. Układ eksperymentalny zawiera źródła światła laserowego o długościach fal 405 nm, 473 nm i 532 nm oraz źródło światła białego. Próbka oświetlana jest przez obiektyw mikroskopowy, którym także zbierany jest sygnał. Jest on następnie wprowadzony do układu detekcji składającego się z monochromatora i kamery CCD. Powierzchnia próbki może być obrazowana na innej kamerze CCD, co pozwala na odnalezienie właściwego obszaru do prowadzenia eksperymentów. Próbka znajduje się w kriostacie umożliwiającym prowadzenie badań w zakresie temperatur od 10 do 300 K, a także na podłączenie kontaktów elektrycznych i badania w polu elektrycznym. Utworzenie tego laboratorium pozwoliło na wykonanie pomiarów opisanych w publikacji H4, H5, H6 i H8, przy czym pomiary spektroskopowe do prac H4 i H8 zostały w całości wykonane w tym laboratorium. Ponadto, w laboratorium odbywają się zajęcia w ramach pracowni *Technologie i projektowanie nowych materiałów* dla II/III roku Inżynierii Nanostruktur, makrokierunku Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.
- 2013: Stworzenie układu do pomiarów korelacji fotonowych i dynamiki fotoluminescencji. Układ ten stanowi rozszerzenie możliwości laboratorium mikrospektroskopii. Składa się z lasera impulsowego o długości impulsu 70 ps, emitujące w długości fali 375 nm, zestawu diódów lawinowych i dwóch monochromatorów z kamerami CCD. Układ pozwala na pomiary czasów zaniku z rozdzielczością około 250 ps, a także na pomiary korelacji fotonowych w układzie Hanbury'ego-Browna i Twissa.

L. Kępcowski