

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Łopion
pod tytułem
„Rezonanse paramagnetyczne i relaksacja spinowa jonów magnetycznych w
obecności gazu nośników w studniach kwantowych”**

Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Łopion poświęcona jest doświadczalnym badaniom warstwowych heterostruktur półprzewodnikowych z półmagnetycznymi studniami kwantowymi $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i barierami elektronowymi $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$. Kluczowym materiałem jest tu $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – półprzewodnik półmagnetyczny rodziny II-VI wykazujący bardzo dobre właściwości optyczne i elektryczne oraz nietrywialny magnetyzm. Podstawowym narzędziem badawczym doktorantki są pomiary magneto-optyczne (fotoluminescencji i odbicia) oraz kluczowe pomiary unikatową metodą optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego (ODMR, ang. *optically detected magnetic resonance*). Wkład doktorantki w uruchomienie impulsowych pomiarów tą metodą pozwolił na podjęcie badań z rozdzielczością czasową (relaksacja spinowa). Podstawowe zjawiska fizyczne, które są przedmiotem badań związane są z wpływem sprzężenia wymiennego *sp-d* (spinów nośników ładunku i spinów jonów magnetycznych) na pole rezonansu paramagnetycznego (przesunięcie Knighta) i szybkość relaksacji spinowej. Te podstawowe wielkości charakteryzujące spintroniczne parametry półprzewodników półmagnetycznych są w niniejszej rozprawie wyznaczone dla materiałów w postaci nanostruktur kwantowych wytworzonych z atomową precyzją metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Opracowanie takich metod pomiarów i analizy ilościowej jest kluczem do dalszego rozwoju badań półprzewodników półmagnetycznych w postaci nanoukładów kwantowych. Podjęcie tych wymagających zadań w grupie półprzewodnikowej Wydziału Fizyki jest w pełni uzasadnione znakomitymi możliwościami prowadzenia badań magneto-optycznych i osiągnięciami technologii MBE heterostruktur półprzewodników II-VI.

W swojej rozprawie doktorskiej Aleksandra Łopion podejmuje ambitne zadanie badawcze, którego wyróżniającą cechą jest wykorzystanie specjalnie zaprojektowanych i wytworzonych metodą MBE studni kwantowych domieszkowanych jonami magnetycznymi Mn^{2+} lub Co^{2+} . Wymaga to dokonania wszechstronnej charakteryzacji optycznej i przeprowadzenia bardzo wymagających eksperymentów magneto-optycznych w warunkach rezonansu paramagnetycznego (technika ODMR). Doktorantka bardzo dobrze wywiązała się z tych zadań badawczych zarówno przy opracowaniu metodyki impulsowych pomiarów ODMR jak i przy analizie widm odbicia i fotoluminescencji w warunkach rezonansu paramagnetycznego (z promieniowaniem mikrofalowym).

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy prace związane z adaptacją układu optycznego do impulsowych badań w domenie optycznej i mikrofalowej, a także doświadczalne badania magneto-optycznych właściwości półprzewodnikowych studni kwantowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z barierami elektronowymi $\text{Cd}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Te}$ doktorantka wykonała po kierownictwie promotora prof. dr. hab. Andrzeja Golnika w macierzystej jednostce naukowej - Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Umiejętnie skorzystała także z dostępnej na Wydziale szerokiej gamy układów optycznych oraz unikatowych możliwości technologicznych w zakresie epitaksji półprzewodników II-VI.

Rozprawa składa się z 10 rozdziałów, z których rozdziały 1-4 mają charakter rozbudowanego wstępu niezbędnego do zrozumienia zamierzeń badawczych, wyboru materiałów i zastosowanych w tej pracy metod doświadczalnych. Oryginalne wyniki pomiarów właściwości optycznych i ich analiza przedstawione są w rozdziałach 5-9. Rozdział 10 to podsumowanie rozprawy. Rozprawa zawiera także bibliografię (75 pozycji) i podziękowania doktorantki dla szeregu współpracowników i agencji (częściowo) finansujących wykonane badania.

Rozdział 1 to krótki wstęp do rozprawy, w którym omówione są, wspomniane już powyżej, koncepcja, zakres i cele badawcze recenzowanej pracy doktorskiej.

Rozdział 2 zawiera opis badanych przez doktorantkę próbek półprzewodnikowych specjalnie dla tej pracy zaprojektowanych i wytworzonych metodą MBE w laboratorium kierowanym przez dr. hab. Wojciecha Pacuskiego. Doktorantka znakomicie wykorzystała możliwość zaplanowania zbioru próbek dedykowanych pomiarom metodą ODMR w układach z kontrolowaną optycznie lub elektrycznie koncentracją nośników ładunku obu znaków, precyzyjnie domieszkowanych jonami magnetycznymi Mn^{2+} (także Co^{2+}) w wybranych obszarach studni kwantowej.

Przedstawionej w rozprawie szczegółowej charakteryzacji optycznej badanych heterostruktur nie towarzyszą jednak żadne (nawet tylko „reprezentatywne”) dane z charakteryzacji metodami dyfrakcji rentgenowskiej czy mikroskopii elektronowej. Nie znajdziemy tu także (i w całej rozprawie) diagramu energetycznego pokazującego pełny przebieg potencjału $V(z)$ dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego w heterostrukturach z nieciągłościami pasm i potencjałami wiążącymi dla dziur i elektronów.

Rozdział 3 prezentuje układy i procedury doświadczalne do pomiarów optycznych w polu magnetycznym i w warunkach rezonansowego promieniowania mikrofalowego tj. podstawowej metody doświadczalnej doktorantki - optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego - ODMR. Pokazany jest, w szczególności, ważny wkład doktorantki do zwiększenia funkcjonalności tego układu pomiarowego poprzez umożliwienie pracy impulsowej zarówno w domenie optycznej jak i mikrofalowej. Pozwala to na prowadzenie pomiarów z rozdzielczością czasową i badania mechanizmów relaksacji spinowej w heterostrukturach kwantowych.

Jest to dobrze napisany rozdział pokazujący oryginalny wkład doktorantki do rozwoju tej wyrafinowanej optycznej techniki pomiarowej. Godnym podkreślenia jest dbałość autorki o precyzyjne określenie, czym w różnych pomiarach optycznych jest „sygnał ODMR”.

W obszernym rozdziale 4 omówione są podstawy fizyczne badanych zjawisk, a w szczególności: oddziaływanie wymienne $sp-d$ spinów nośników ładunku i spinów elektronów z powłoki $3d$ jonów Mn^{2+} , gigantyczny efekt Zeemana dla stanów pasmowych czy oczekiwany wpływ oddziaływania $sp-d$ na rezonans magnetyczny i relaksację spinową jonów manganu. Przedstawiono także opis stanów elektronowych dziur w studni kwantowej o symetrii kubicznej (blendy cynkowej) i symetrii obniżonej w wyniku deformacji w kierunku wzrostu warstwy epitaksjalnej. Podany jest mikroskopowy model optycznie wykrywanego rezonansu magnetycznego (ODMR) i wyniki symulacji numerycznych widma ODMR. Zwraca uwagę wskazana przez doktorantkę możliwość wykorzystania zależności przesunięcia Knighta pola rezonansu paramagnetycznego od wzajemnego przekrycia orbitali $3d$ i orbitali dziur w studni kwantowej. Wskazuje to na możliwość wykonania unikatowego eksperymentu próbującego gaz dziurowy w różnych obszarach studni.

Ta wnikliwa analiza dobrze świadczy o dążeniu doktorantki do powiązania obserwowanej optycznej odpowiedzi układu ze strukturą elektronową studni kwantowej i stanami elektronowymi magnetycznych jonów $3d$.

Warto zauważyć, że model fizyczny efektu Knighta (liniowo zależnego od całki wymiany $sp-d$), opracowany dla układów metalicznych ze zlokalizowanymi spinami jądrowymi lub elektronowymi, przewiduje także istnienie ważnego mechanizmu relaksacji spinowej (efekt Korringi, kwadratowo zależny od całki $sp-d$) w wyniku rozpraszania z odwróceniem spinów w obu podukładach. Charakterystyczną cechą tego mechanizmu jest liniowy wzrost prawdopodobieństwa procesów relaksacji spinowej ze wzrostem temperatury, a więc w obszarze nie objętym tą rozprawą.

Rozdział 5 zawiera opis badań energii dysocjacji ekscytonów naładowanych dodatnio w studni kwantowej. Przedstawiona jest ciekawa, oryginalna metoda wyznaczania energii dysocjacji naładowanego ekscytonu poprzez pomiar pola magnetycznego, dla którego zachodzi przejście kompleksu ekscytonu naładowanego ze stanu singletowego w stan trypletowy. Wyznaczona w ten sposób energia dysocjacji naładowanego ekscytonu jest dla kilku próbek bardzo zbliżona (pomimo oczekiwanych różnic w nieporządku kulombowskim).

Autorka formułuje hipotezę, że odpowiedź optyczna ekscytonów neutralnych i naładowanych pochodzi z innych (w skali submikronowej) obszarów studni kwantowej o, odpowiednio, niskiej albo wysokiej koncentracji dziur przewodnictwa. Taka swoista elektronowa separacja faz rozważana była także w innych układach fizycznych, np. półprzewodnikach magnetycznych, półizolującym $Ga_{1-x}Mn_xAs$ czy nadprzewodnikach wysokotemperaturowych. We wspomnianych układach podawany jest jednak powód takiej separacji: wzrost energii elektronowej związany z niejednorodnym rozkładem nośników jest kompensowany zyskiem energetycznym związanym z polaryzacją spinową w fazie magnetycznie uporządkowanej. W danym układzie mamy jednak do czynienia z nośnikami dwóch znaków i fazą paramagnetyczną, co może wymagać innej analizy? Nasuwa się także prozaiczne pytanie, czy możemy wykluczyć niewielkie (submikronowe) niejednorodności składu chemicznego, zarówno w płaszczyźnie $x-y$ jak i wzdłuż osi z z wzrostu warstw?

Rozdział 6 przedstawia wyniki badań odbicia i sygnału ODMR przeprowadzone w celu wyznaczenia rozkładu czasu relaksacji i naprężeń wzdłuż osi wzrostu heterostruktury. Autorka wykorzystuje tu oryginalny pomysł z serią próbek domieszkowanych jonami Mn^{2+} intencjonalnie wprowadzonych do wybranych obszarów studni wzdłuż osi wzrostu warstw. Wykorzystano pomiary magneto-odbicia i ODMR pozwalające także na analizę stanów wzbudzonych ekscytonów o innym od stanu podstawowego przestrzennym rozkładzie funkcji falowej dziur. Wykorzystane zostały także wyniki doktorantki w zakresie modelowania widma ODMR w szerokim zakresie wielkości parametru D , zależnego od niedopasowania sieciowego pomiędzy warstwami nanostruktury. Jednym z wniosków z tych badań jest dobra jednorodność struktur wzdłuż kierunku wzrostu epitaksjalnego.

Rozdział 7 poświęcony jest badaniom wpływu foto-nośników ładunku na pole rezonansu paramagnetycznego (przesunięcie Knighta) i relaksację spinową. Widoczną w pomiarach odbicia i fotoluminescencji zmianę koncentracji dziur w studni kwantowej uzyskano stosując podświetlenie poniżej (obniżenie koncentracji) albo powyżej (wzrost koncentracji) energii bariery elektronowej. We wszystkich przypadkach obserwowano gigantyczne rozszczepienie Zeemana i sygnał ODMR. Autorka, analizując procesy w obszarze widmowym ekscytonów neutralnych i naładowanych, pokazuje wpływ podświetlenia na przesunięcie Knighta pola rezonansu magnetycznego i zmianę szybkości relaksacji spinowej. Określa także zależność kątową oraz wpływ pola magnetycznego i mocy

lasera pobudzającego na przesunięcie Knighta i szybkość relaksacji spinowej. Dyskutując te wyniki doświadczalne doktorantka przedstawia wyznaczone doświadczalnie efektywne temperatury poszczególnych podukładów spinowych i sieci krystalicznej. Powraca także do idei przestrzennie niejednorodnego rozkładu koncentracji nośników ładunku.

Rozdział 8 dotyczy optycznych badań studni kwantowych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z gazem elektronowym. W tym celu wytworzono specjalnie heterostruktury z bramką elektrostatyczną w postaci naniesionej w próżni warstwy Ni. Pokazano, że w takim układzie można kontrolować pole elektryczne w studni i uzyskiwać studnie kwantowe typu n . Wykonano pomiary odbicia, fotoluminescencji oraz czasowo-rozdzielonego sygnału ODMR w funkcji napięcia bramki obserwując zmiany w obszarze spektralnym ekscytynu neutralnego i ekscytynu naładowanego ujemnie. Zgodnie z oczekiwaniami (mniejsze całki wymiany s - d i gęstość stanów pasmowych) stwierdzono, że efekty oddziaływania sp - d pomiędzy spinami elektronów i jonów Mn^{2+} są znacznie słabsze niż dla studni typu p (brak przesunięcia Knighta, niewielka zmiana czasu relaksacji spinowej w funkcji napięcia bramki).

W rozdziale 9 przedstawione są próby wykorzystania metody ODMR do zbadania efektów relaksacji spinowej w studniach CdTe domieszkowanych jonami Co^{2+} lub domieszkowanych jednocześnie dwoma jonami Mn^{2+} (jako referencja) i Co^{2+} . Choć oba te pierwiastki to metale przejściowe rodziny $3d$ to jony kobaltu zasadniczo odróżniają się od jonów manganu posiadaniem niezerowego orbitalnego momentu pędu i oczekiwanymi silnym wpływem pola krystalicznego i szybką relaksacją spin-sieć. Ten ważny dla podjęcia tej pracy doktorskiej zamysł nie okazał się, niestety, sukcesem doświadczalnym. Okazało się, że nawet bardzo niska (rzędu 0,1 % at.) koncentracja Co szybko gasi efekty fotoluminescencyjne i poszerza linie widmowe odbicia. To w praktyce uniemożliwia skuteczne zastosowanie metody ODMR dla układów z Co, demonstrując tym samym ważne ograniczenie tej metody doświadczalnej.

Rozdział 10 stanowi dwustronicowe podsumowanie rozprawy doktorskiej. Jest to dosyć szczegółowy zapis podjętych, i w większości wykonanych, zadań badawczych związanych zarówno z badaniami doświadczalnymi jak i z obliczeniami stanów elektronowych w studni kwantowej oraz analizą widm optycznych studni $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Nie podjęto jednak próby bardziej syntetycznego posumowania zalet i wad metody ODMR w zastosowaniu do różnych półprzewodnikowych układów niskowymiarowych.

Rozprawę czyta się bardzo dobrze, ma ona czytelny układ i przejrzyste rysunki. Zauważyłem jednak kilkanaście potknięć redakcyjnych, np.:

pewne zamieszanie wprowadza to, że choć spis treści i sama rozprawa zawiera 10 rozdziałów, w tym wstęp (rozdz. 1) podsumowanie (rozdz. 10), to doktorantka odwołuje się tylko do 8 rozdziałów;

stosowane są wyrażenia żargonowe, np., „maszyna MBE”, „głęboka linia”. „objętość jonów magnetycznych”, „przekazać energię w postaci temperatury”;

str. 35: wyrażenie dla funkcji Brillouina podane we wzorze 4.3 na nie jest poprawne (w drugim członie pominięto zmienną y);

str. 41: niepoprawna pisownia nazwiska „Boltzmann”;

Niezależnie od powyższych uwag merytorycznych i edytorskich, należy stwierdzić, że mgr Aleksandra Łopion z sukcesem zrealizowała projekt badawczy stanowiący oryginalne rozwiązanie problemu naukowego związanego z opracowaniem impulsowych metod pomiarów optycznych w warunkach rezonansowego pobudzenia mikrofalowego (ODMR) i wykorzystania tej unikatowej metody optycznej do zbadania wpływu oddziaływań wymiennych $sp-d$ (nośnik ładunku – jon magnetyczny) na widmo odbicia i fotoluminescencji półmagnetycznych studni kwantowych. Wykorzystując czułość spektralną i rozdzielczość przestrzenną tej metody w rozprawie doświadczalnie wyznaczono także podstawowe dla studni półmagnetycznych parametry jak efektywny g -czynn timer spinowy (efekt przesunięcia Knighta) oraz czas relaksacji spinowej jonów manganu w obecności nośników ładunku (kontrolowanych podświetleniem lub bramką elektrostatyczną).

Doktorantka wykazała się także wymaganą wiedzą ogólną z fizyki oraz dużą samodzielnością w prowadzeniu prac doświadczalnych i analizie ich wyników, a także formułowaniu wniosków w postaci publikacji naukowych w dobrych czasopismach.

Osiągnięcia badawcze przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr A. Łopion obejmują:

- Dokonanie modyfikacji stanowiska do pomiarów magnetooptycznych w warunkach promieniowania mikrofalowego w zakresie rezonansu paramagnetycznego w reżimie impulsowym dla wzbudzeń optycznych oraz mikrofalowych;
- Wykonanie wszechstronnych pomiarów właściwości optycznych studni kwantowych $Cd_{1-x}Mn_xTe$ z barierami $Cd_{1-y}Mn_yTe$ (fotoluminescencja, odbicie) w obszarze wybranych wzbudzeń ekscytonowych (neutralnych i naładowany dodatnio) w niskich temperaturach i silnych polach magnetycznych;
- Wykorzystanie czasowo-rozdzielonych pomiarów ODMR do obserwacji wpływu oddziaływań wymiennych $sp-d$ na efektywny g -czynn timer jonu Mn^{2+} (efekt przesunięcia Knighta) i wyznaczenie czasu relaksacji spinowej w studniach kwantowych z gazem dziurowym (kontrolowanych podświetleniem) lub gazem elektronowym (kontrolowanych polaryzacją elektryczną);
- Wykorzystanie metody ODMR i wpływu pola krystalicznego na stany elektronowe jonu Mn^{2+} jako próbnika stopnia deformacji krystalicznej w studni kwantowej w skali mikro i nano;
- Wykonanie wszechstronnej analizy kluczowych procesów fizycznych determinujących zastosowanie metody ODMR do badań różnorodnych niskowymiarowych nanostruktur półprzewodnikowych.

Należy także podkreślić, że mgr Aleksandra Łopion ma już bardzo znaczący dorobek publikacyjny w postaci 6 prac oryginalnych opublikowanych w latach 2016-2022 w uznanych czasopismach międzynarodowych (*Physical Review B*, *Nanotechnology*, *Journal of Electronic Materials* oraz *Acta Physica Polonica A*). Tematyka trzech z tych prac jest związana z przedmiotem rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Aleksandry Łopion pt. „Rezonanse paramagnetyczne i relaksacja spinowa jonów magnetycznych w obecności gazu nośników w studniach kwantowych” bardzo dobrze spełnia odnośne wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Tomasz Skon