

Warszawa, 1 sierpnia 2023

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Aleksandra Boguckiego
zatytułowanej
„Wpływ naprężenia na relaksację spinową jonów magnetycznych
w nanostrukturach półprzewodnikowych”

Praca doktorska magistra Aleksandra Boguckiego wykonana została w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Piotr Kossacki, a promotorem pomocniczym dr hab. Tomasz Kazimierzuk.

Praca przygotowana została w formie typowej raczej dla habilitacji niż rozprawy doktorskiej. Jest to bardzo obszerna monografia składająca się z dokładnego opisu układów pomiarowych, wstępu do tematyki doktoratu, a następnie trzech powiązanych tematyk badawczych - badania naprężeń w studniach kwantowych CdMnTe/CdMgTe, w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe zawierających pojedynczy jon kobaltu $2+$, oraz mechanizmów relaksacji spinowej w badanych systemach. **W zasadzie jest to materiał na trzy prace doktorskie**, każda z nich o wysokim poziomie naukowym.

W rozprawie zawarty jest obszerny spis literatury – 371 pozycji, oraz cztery dodatki. W sumie rozprawa liczy 351 stron plus 13 dodatkowych zawierających streszczenia, spis rozdziałów! Jest to duże wyzwanie dla recenzenta aby uważnie przeczytać tak obszerną pracę. Dlatego też miłe było załączone podziękowanie recenzentom za fakt, że podjęli się zrecenzować tak przygotowaną pracę.

Na szczęście praca napisana jest starannie, „dobrym językiem”, więc przeczytanie jej nie było trudnym wyzwaniem.

Biorąc pod uwagę rozmiar doktoratu moja recenzja będzie krótka, co wynika z małej ilości pytań i uwag krytycznych.

Opis pracy

Najciekawsza część *Wstępu* dotyczy hipotezy badawczej dotyczącej wpływu naprężeń na czasy relaksacji spinowej jonów manganu i kobaltu, obu w stanie ładunkowym $2+$. W przypadku tych dwóch jonów mamy znacząco różną sytuację – zerowy moment orbitalny dla jonów Mn^{2+} i niezerowy dla jonów Co^{2+} . Tym samym uzasadniona wydawała się wyjściowa hipoteza braku wpływu naprężeń na czas relaksacji spinowej dla jonów Mn^{2+} i silny wpływ dla jonów Co^{2+} . Przeprowadzone dokładne badania wykazały zaskakującą sprzeczność z tą hipotezą – patrz krótkie podsumowanie wyników doktoratu. To bardzo ciekawy wynik!

W rozdziale drugim autor skupia się na opisie techniki ODMR (tłumaczonej jako Optycznie Wykrywany Rezonans Magnetyczny). Tę część pracy przeczytałem z dużym zainteresowaniem, ponieważ część mojej kariery naukowej dotyczyła stosowania właśnie tej metody pomiarowej. Opis układu pomiarowego, sposobu kontroli i opracowania różnych opcji pomiarowych sugeruje, że magister Bogucki istotnie przyczynił się do konstrukcji tego układu.

Mnie osobiście zainteresowało porównanie zbudowanego układu z tym który stworzyłem w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, a także z tymi na których pracowałem na uniwersytetach w Hull w Wielkiej Brytanii, w Linkoping Szwecji, a także na uniwersytecie w Amsterdamie. Wszystkie wymienione układy posiadały wnękę rezonansową. System stosowany przez autora doktoratu wykorzystywał tzw. antenę. Choć przedstawione wyniki wskazują na gorszy stosunek sygnał – szum, to widzę zaletę takiego rozwiązania. Jest nią łatwa możliwość pomiarów dla różnych częstotliwości promieniowania mikrofalowego.

Dodatkowo jestem pod dużym wrażeniem zastosowanego układu kontroli różnych opcji pomiarowych i opracowanego software'u do analizy widm rezonansu paramagnetycznego.

W rozdziale trzecim opisane są zastosowane układy doświadczalne do pomiaru fotoluminescencji kropek kwantowych. Ta tematyka (badania magneto-luminescencji kropek kwantowych) rozwijana jest w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki od wielu lat, w tym przez nie żyjącego profesora Jana Gaja. Opis przedstawiony przez doktoranta

zaskazuje jak bardzo się rozwinęła wiedza w zakresie konstrukcji odpowiedniego układu pomiarowego. Jestem pod dużym wrażeniem sposobu badania pojedynczych kropek kwantowych z zastosowaniem mikrosoczewek eliptycznych. To rozwiązanie jest mistrzowskie! To ważne, że rozbudowywany układ umożliwia kolejne prace badawcze. Autor doktoratu wspomina tutaj badania azotku boru.

Rozdział czwarty to krótki opis badanych próbek studni kwantowych zawierających mangan, jak i układu kropek kwantowych CdTe/ZnTe zawierających pojedyncze jony kobaltu $2+$. Próbki wykonano metodą MBE pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Pacuskiego.

Rozdział piąty to opis stosowanych hamiltonianów spinowych dla jonów Mn^{2+} i Co^{2+} . W obu przypadkach należy uwzględnić niezerowy spin jądrowy $5/2$ dla jonów manganu i $7/2$ dla jonów kobaltu. W opisie uwzględnione jest występowanie członów obniżających wyjściową symetrię – członów związanych z występowaniem naprężeń w badanych układach studni kwantowych (dla jonów manganów) i kropek kwantowych (dla jonów kobaltu). Dla obu badanych jonów magnetycznych analiza widm rezonansu magnetycznego i ich zależności kątowych jest skomplikowana i wymagała opracowania odpowiedniego oprogramowania.

Rozdział szósty zawiera analizę deformacji w studniach kwantowych. W pracy badany był układ CdMnTe/CdMgTe. W tym przypadku sytuacja pomiarowa jest formalnie prostsza, bo dostępne były wyniki pomiarowe dotyczące stałych sieci w CdTe, MnTe, MgTe i GaAs (podłoże), a także dane o zależności temperaturowej współczynników rozszerzalności cieplnej. Pomiary optyczne (widma odbicia) można było uzupełnić pomiarami XRD. Te ostatnie pomiary wykonane zostały w Instytucie Fizyki PAN przez doktora J. Domagałę.

Rozdział siódmy zawiera opis eksperymentów ODMR dla systemu studni kwantowych CdMnTe z barierą CdMgTe. Na stronie 138mej podany jest hamiltonian spinowy użyty w pracy do analizy widm rezonansu magnetycznego jonów manganu $2+$ w układzie naprężonej studni kwantowej. Zastosowany hamiltonian jest uproszczony bo nie uwzględnia wpływu obniżenia symetrii na czynnik Landego (g-czynnik) oraz stałą rozszczepienia nadsubtelnego A. Przedstawiona analiza widm rezonansu magnetycznego wskazuje jednak, że powyższe przybliżenie jest uzasadnione. O ile układ jonów manganu w kryształach i studniach kwantowych CdMnTe był już wcześniej badany (w tym przez recenzenta tej rozprawy), to analiza naprężeń jest oryginalnym wynikiem autora rozprawy.

W pełni oryginalne są także wyniki przedstawione w rozdziale 8ym doktoratu. Autor analizuje wyniki pomiarów optycznych i magneto-optycznych dla układu kropek kwantowych CdTe/ZnTe z pojedynczym jonem kobaltu.

W rozdziale dziewiątym analizowane są mechanizmy relaksacji spinowej w badanych układach – mechanizm bezpośredni, mechanizm Ramana i Orbacha. Analizowany jest wpływ naprężenia (silny w przypadku jonów manganu $2+$ w studni kwantowej), pola magnetycznego i temperatury na czas relaksacji spinowej. Odpowiednie wyniki pomiarowe są dopasowywane na podstawie zaproponowanych modeli. Wyniki pokazane na rysunku 9.15 sugerują, że, podobnie jak w pracy której jestem autorem, występuje dodatkowy mechanizm grzania nośników/sieci. We wspomnianej mojej pracy ten mechanizm to grzanie nośników w warunkach rezonansu cyklotronowego. Prawdo podobnie podobna sytuacja zachodzi w przypadku układu studni kwantowych badanych w recenzowanym doktoracie.

W dalszej części tego rozdziału omówione są wyniki dla układu kropek kwantowych. Bardzo ciekawe stwierdzenie podane jest na stronie 234 rozprawy – „czas życia ekscytanu (czas zaniku fotoluminescencji) w kropce kwantowej CdTe/ZnTe nie zmienia się w obecności jonu magnetycznego. Podobne wyniki przedstawiono dla innego układu – CdSe/ZnSe. To bardzo intrygująca sytuacja, ponieważ w badanych kryształach wybrane jony magnetyczne, w tym kobaltu $2+$, bardzo efektywnie gaszą fotoluminescencję.

Podobne rezultaty (brak wpływu na czas zaniku/intensywność fotoluminescencji) moja grupa badawcza zaobserwowała dla układu nanocząstek ZnO:Fe. O ile w kryształach i warstwach domieszka żelaza wydajnie wygasza fotoluminescencję ZnO, to w nanocząstkach odpowiedzialny za to efekt Augera nie jest efektywny. Jedną z sugerowanych opcji to segregacja do powierzchni – jony magnetyczne wbudowane na powierzchni nanocząstek, a nie w ich objętości. To tylko hipoteza, która mogłaby wyjaśnić dziwne wyniki eksperymentalne.

Rozdział dziesiąty to krótkie (w porównaniu do rozmiaru rozprawy) podsumowanie uzyskanych wyników. To co jest podkreślone to zadziwiająca rozbieżność uzyskanych wyników z początkową hipotezą dotyczącą wpływu naprężeń na czasy relaksacji spinowej.

Powyżej opisuję zawartość doktoratu bez polemik, uwag krytycznych. Wynika to z faktu, że przedstawiona praca dokumentuje ogólną, wysoką wiedzę kandydata w tematyce doktoratu i

zaprezentowane są w niej nowe, oryginalne wyniki na podstawie własnych badań naukowych doktoranta. Spełnione więc są kryteria do pozytywnej oceny złożonej pracy.

Pytania, drobne uwagi, uwagi krytyczne

Drobne uwagi, uwagi krytyczne

1. Na stronie iv *Streszczenia* (oraz we *Wstępie*) autor pisze, że „przeprowadzenie odpowiednich badań w przypadku jonów Co^{2+} było niemożliwe z powodu zjawiska wygaszania fotoluminescencji przez przejścia wewnątrzcentrowe”. Nie do końca rozumiem co autor miał na myśli. Jony wybranych metali przejściowych (Fe, Ni, Co, a także Cr) wydajnie gaszą fotoluminescencję w szeregu materiałów półprzewodnikowych w wyniku tzw. procesów Augera – jon magnetyczny zmienia swój stan ładunkowy w wyniku procesu przekazu energii. Ten mechanizm nie występuje dla jonów Mn^{2+} w CdTe, ale występuje w ZnO, gdzie w wyniku większej przerwy energetycznej możliwa jest zmiana stanu ładunkowego manganu. Wydajność procesów Augera jest wielokrotnie większa od procesów przekazu energii prowadzących do pobudzenia wewnątrzcentrowego jonu metalu przejściowego. To dlatego jony Mn^{2+} nie wygaszają świecenia w CdTe.
2. Opisując we *Wstępie* postępy w miniaturyzacji układów scalonych (IC) autor podkreśla rozmiar „płetwy” w tranzystorach polowych typu FinFET. Podawane w literaturze tzw. standardy kolejnych generacji tranzystorów polowych dotyczą efektywnej długości kanałów w tranzystorach FET, a nie rozmiaru „płetwy”. Rzeczywiście ten postęp jest imponujący. Oczekuje się, że tajwańska firma TSMC wprowadzi do produkcji w 2023 lub 2024 roku IC z tranzystorami w standardzie 2 nm. Z kolei mapa drogowa amerykańskiej firmy Intel (plany z roku 2019) przewiduje IC z tranzystorami FET w standardzie 3 nm i 2 nm odpowiednio w latach 2025 i 2027, a w grudniu 2019 r. Intel ogłosił plany produkcji IC w standardzie 1,4 nm w roku 2029 r.
3. Na stronie 158-mej autor stwierdza, że „dziury lekkie to te posiadające całkowity moment pędu $J = \pm 3/2$ i mające rzuty momentu pędu na oś kwantyzacji $= \pm 1/2$ ”.

Niezręczności tekstowe, pomyłki

Rozbawił mnie tekst na stronie 11-tej pracy. Przypomnił mi relację moich prac dotyczących znaczników fluorescencyjnych do wczesnej detekcji zmian nowotworowych. Podsumowując moje wystąpienie dziennikarz napisał, że „fizycy potrafią włożyć laser do żyły”. To skojarzenie związane jest z tekstem zawartym na wspomnianej stronie rozprawy mgr. Boguckiego:

„Laser był odbijany od lustra, a następnie wprowadzany na oś optyczną...”

„Następnie laser był skupiany na próbce...”

Oczywiście są to zabawne skróty myślowe.

Praca pomimo swojego rozmiaru napisana jest bardzo starannie i czyta się ja dobrze. Ilość błędów językowych, wyrażeń żargonowych jest znikoma, ale wymienię po jednym:

- a) Na stronie 104tej doktoratu autor „zmagał się” z określeniem wzrost pseudomorficzny opisując go w dwóch kolejnych zdaniach jako „pseudomorficzny” i w kolejnym zdaniu jako „pseuduomorficzny”.
- b) Na stronie 158 pada stwierdzenie „dziury odszczepione”

Pytanie

Praca zawiera wyniki wystarczające na przygotowanie trzech doktoratów. Doceniając ogrom pracy dziwię się, że doktorat nie został złożony znacznie wcześniej. Czytając pracę, doceniając mistrzostwo pomiarowe etc... zastanawiałem się jednak jaki był koszt tego doktoratu i jak długo był wykonywany. Oczywiście rozwój metod pomiarowych, przygotowania próbek były czasochłonne ale ...

Podsumowanie recenzji

Praca zawiera mnóstwo ciekawych rozwiązań aparaturowych, softwarowych etc... Na przykład, część badanych próbek przygotowano do pomiarów w sposób wręcz mistrzowski – zastosowano polimerowe mikrosoczewki (patrz obrazy SEM pokazane na stronie 80tej doktoratu). **Praca potwierdza także dużą wiedzę teoretyczną doktoranta i zawiera wiele nowych i oryginalnych wyników badań własnych doktoranta.** Zgodnie z paragrafem 25

pkt 2-4 Załącznika nr 1 do uchwały nr 481 Senatu Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 16 października 2019 r. spełnione są więc kryteria pozytywnej oceny złożonej pracy doktorskiej.

Podsumowując, uważam że uzyskane w rozprawie wyniki są **bardzo wartościowe**. **Stwierdzam, że praca doktorska mgr. Aleksandra Boguckiego spełnia (z dużym nadmiarem) wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach (art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003) i rozporządzeniach Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018. Podkreślając „z dużym nadmiarem” uważam, że przedstawiony w rozprawie materiał jest wystarczający do przygotowania trzech doktoratów, i to trzech reprezentujących wysoki poziom naukowy.**

Wnioskuje dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania. Jednocześnie będąc pod dużym wrażeniem rezultatów zaprezentowanych w doktoracie składam wniosek o wyróżnienie doktoratu.

G. Adam

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

Doktorant podjął się niezwykle ambitnego zadania i w moim odczuciu uzyskał znaczące wyniki. Należy więc to docenić. Po pierwsze wkład doktoranta w rozwój odpowiednich technik pomiarowych i oprogramowania jest godny uznania. Przeprowadzone badania wymagały mistrzostwa nie tylko eksperymentalnego, ale także wymagały głębokiej wiedzy badanych zjawisk. Przeprowadzona analiza wyników pomiarowych jest potwierdzeniem dużej wiedzy kandydata. Praca jest bardzo oryginalna i dotyczy wielu skomplikowanych zjawisk, często nowatorskiej analizy wyników pomiarowych.

G. Adam