

Prof. Dr hab. inż. Artur Podhorodecki

Zespół Nanostruktur Koloidalnych, Katedra Fizyki Doświadczalnej,

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Politechnika Wrocławska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandra Boguckiego pt.
*Wpływ naprężenia na relaksację spinową jonów magnetycznych w nanostrukturach
półprzewodnikowych***

Zakres pracy

Przedłożona do oceny praca dotyczy tematyki związanej z badaniami czasów relaksacji spinowej dwóch jonów magnetycznych tj. Mn^{2+} Co^{2+} , wbudowanych w nanostruktury półprzewodnikowe o różnej strukturze krystalograficznej, w celu zbadania wpływu naprężenia na te procesy. W badaniach wykorzystano dwa systemy nanostruktur: studnie kwantowe $(Cd, Mn)Te/(Cd, Mg)Te$, dla których poziom domieszkowania manganem wynosił około 0,25%, oraz pojedyncze kropki kwantowe $CdTe/ZnTe$ z pojedynczymi jonami kobaltu Co^{2+} . Badania wykonano dla serii próbek różniących się zawartością magnezu w warstwie bufora. Taki sposób zaprojektowania próbek skutkowało uzyskaniem zadanej wartości deformacji w warstwie studni kwantowej.

Wszystkie próbki używane w tej pracy, zawierające zarówno studnie jak i kropki kwantowe wytworzone były w technologii wzrostu z wiązek molekularnych tzw. MBE w Laboratorium Epitaksji z Wiązek Molekularnych, Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, kierowanym przez dr hab. Wojciecha Pacuskiego. Próbki zawierające jony Mn^{2+} zostały wykonane przy współpracy z Panią Karoliną Połczyńską. Po serii wstępnych testów (pomiarów odbicia, fotoluminescencji, widm wzbudzenia fotoluminescencji, ODMR) wyselekcjonowano serię próbek do dalszych pomiarów. Próbką wykorzystywaną do badania czasów relaksacji jonów kobaltu w pojedynczych kropkach kwantowych była wytworzona przez dr Jakuba Kobaka. Pomiaru XRD wykonywane były przez dr Jarosława Domagałę z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Ocena tematyki podjętych badań

Podjęte przez autora badania wpisują się w nurt badań związanych z solotroniką. Jest to tematyka z pewnością bardzo interesująca, obfitująca w ciekawe zjawiska fizyczne oraz nadal aktualna. Jak autor pisze na wstępie, motywacją do podjętych badań było powstanie na Uniwersytecie Warszawskim w Laboratorium Epitaksji z Wiązek Molekularnych, Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, kierowanym przez dr. hab. Wojciecha Pacuskiego nowego systemu solotronicznego tj. samorganizowanych epitaksjalnych kropek kwantowych $CdTe/ZnTe$ zawierających pojedyncze jony

kobaltu Co^{2+} , który to system należało przebadac. Jest to bardzo dobrze zdefiniowana motywacja do pracy. Jednakże w części dotyczącej opisu motywacji do podjętych badań, zabrakło mi dyskusji dlaczego właśnie takie struktury jest warto badać, w jakich konkretnych aspektach solotroniki przydatne mogą być otrzymane w pracy rezultaty i jakie potrzeby branży adresują otrzymane struktury. Do jakiego urządzenia mają one zostać wykorzystane i dlaczego właśnie taki układ jest lepszy niż inny i jakie są ku temu ilościowe przesłanki? Dyskutowana w pracy motywacja do jej podjęcia jest na bardzo ogólnym poziomie, bez podawania wyraźnych odniesień do celów postawionych w pracy do realizacji.

Ocena celu pracy

Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu naprężenia obecnego w bezpośrednim otoczeniu jonu magnetycznego na czas relaksacji spinowej dla jonu manganu Mn^{2+} oraz jonu kobaltu Co^{2+} . Autor postawił tezę badawczą, bazującą na przesłankach teoretycznych, że ze względu na różnice w momencie orbitalnym obu jonów (Mn^{2+} , $L=0$; Co^{2+} , $L=3$), a za tym idącą różnicę w oddziaływaniu spin-orbita, oczekiwany jest znacznie silniejszy wpływ naprężenia na relaksację spinową w przypadku jonu kobaltu. Tezy swojej pracy sformułował w następujący sposób:

- Czas relaksacji spinowej jonu manganu Mn^{2+} **nie zależy** od naprężenia sieci krystalicznej.
- Czas relaksacji spinowej jonu kobaltu Co^{2+} **silnie zależy** od naprężenia sieci krystalicznej.

Aby zwalidować swoje założenia, autor w przypadku studni kwantowych przeprowadził pomiary optycznie wykrywanego rezonansu paramagnetycznego (ODMR) w polu magnetycznym o arbitralnie wybranym kierunku, w specjalnie do tego celu zaprojektowanym uchwycie (antenie) zapewniającym silne sprzężenie z promieniowaniem mikrofalowym. Wykonane zostały także symulacje numeryczne pozwalające na wyznaczenie wartości parametru D: indukowanego naprężeniem parametru osiowej składowej pola krystalicznego Hamiltonianu spinowego. Wyznaczenie tego parametru pozwoliło autorowi na analizę deformacji studni kwantowej poprzez parametr G_{11} , opisujący siłę sprzężenia pomiędzy spinem, a siecią krystaliczną.

W mojej ocenie, cel pracy został bardzo klarownie zdefiniowany. Cele eksperymentalne wynikające z powyższych tez są bardzo ambitne, choćby jedynie z faktu wyzwania eksperymentalnych stojących przed pomiarami z pojedynczych kropek kwantowych. Metody badawcze dobrane do realizacji zaplanowanych celów dobrane zostały w sposób profesjonalny i komplementarny. Dyskusja otrzymanych wyników jest na bardzo wysokim poziomie merytorycznym oraz na bardzo wysokim poziomie szczegółowości. W efekcie swoich badań, autor otrzymał bardzo interesujące i nie intuicyjne wyniki. Przeprowadzone badania pokazują, że czas relaksacji spinowej jonu manganu Mn^{2+} w studniach kwantowych CdTe zależy jednak od naprężenia sieci krystalicznej. Ponadto, otrzymane rezultaty pokazują także, że czas relaksacji spinowej jonu kobaltu Co^{2+} w kropkach kwantowych CdTe/ZnTe nie zależy od naprężenia sieci krystalicznej.

Postawione zatem przez autora tezy, bazujące na teoretycznych przesłankach, na podstawie otrzymanych rezultatów eksperymentalnych, zostały obalone, co wzmacnia moją opinię, że podjęte w pracy badania mają bardzo dużą wartość poznawczą dla dziedziny, a autora cechuje duża dojrzałość i samoświadomość badawcza. W celu wyciągania tak odważnych wniosków autor poczynił kilka założeń oraz przybliżeń ale wykazał się możliwą rzetelnością badawczą aby swoje wnioski uzasadnić bądź to dodatkowymi eksperymentami, bądź obliczeniami numerycznymi, bądź danymi literaturowymi.

Podsumowując tą część mojej recenzji uważam, że cel pracy został w pełni zrealizowany i to w sposób bardzo profesjonalny.

Ogólna ocena merytoryczna pracy

Praca liczy 366 stron, 371 pozycji literaturowych, materiały dodatkowe, bardzo szczegółowe opisy układów oraz metod eksperymentalnych. Praca zawiera 9 rozdziałów: Rozdział 1- Wstęp, Rozdział 2 - Układy doświadczalne ODMR, Rozdział 3 - Układy doświadczalne do pomiarów kropek kwantowych, Rozdział 4 – Próbkki, Rozdział 5 - Hamiltonian jonu magnetycznego w strukturze krystalicznej blendy cynkowej, Rozdział 6 - Deformacja w studniach kwantowych, Rozdział 7 - Optycznie wykrywany rezonans paramagnetyczny (ODMR), Rozdział 8 - Kropki kwantowe z pojedynczymi jonami Co^{2+} , Rozdział 9 – Relaksacja jonów magnetycznych.

Praca napisana jest w bardzo przejrzysty i logiczny sposób. Bardzo przydatny jest schemat 1.1 streszczający metodologię prowadzonych w pracy badań. Również inne schematy zamieszczone w pracy są bardzo przydatne w analizie otrzymanych wyników, a ich klarowność i prostota świadczy również o sporym wysiłku włożonym przez autora w ich przygotowanie z jednej strony, a z drugiej o jego bardzo dobrym zrozumieniu zagadnień jakimi się zajmuje. Po przeczytaniu rozprawy jestem pod dużym wrażeniem dojrzałości zawartej w niej dyskusji merytorycznej oraz logice prowadzonych badań oraz wnioskowania. Ilość pracy włożonej w uzyskanie przedstawionych rezultatów jest ogromna, prowadzona dyskusja jest bardzo dojrzała i poparta wiarygodnymi i dobrze zaplanowanymi badaniami.

W kilku przypadkach, w celu wykonania prac badawczych, autor wykonał także niebanalną pracę inżynierską w celu dostosowania układów pomiarowych do specyfiki badanych materiałów i celów jakie sobie postawił. Nie można także pominąć aspektu dydaktycznego niniejszej pracy. Autor włożył ogromny wysiłek w uzupełnienie pracy szczegółowymi opisami metod badawczych oraz układów pomiarowych, uwzględniając również sporo „kuchni eksperymentalnej”, której trudno znaleźć w innych opracowaniach. Wszystko to razem świadczy o świetnym warsztacie eksperymentalnym autora.

Poza udowodnieniem, w tym przypadku falsyfikacją postawionych tez, w pracy zawartych jest bardzo wiele wartościowych wyników eksperymentalnych:

- Identyfikacja przejść ekscytonowych związanych z lekkimi i ciężkimi dziurami w widmach odbicia światła białego pozwoliła autorowi na wyznaczenie wartości potencjału deformacyjnego w CdTe: $b = (-0,94 \pm 0,08)$ eV.
- Uzyskane wyniki umożliwiły także wyznaczenie wartości parametru sprzężenia spin-sieć dla jonu Mn^{2+} w CdTe: $G_{11} = (72,2 \pm 1,9)$ neV. Jednocześnie pokazano także, że otrzymana wartość G_{11} jest większa niż jedyna występująca do tej pory w literaturze ($57 \pm 1,3$ neV).
- Zmierzono zależność szybkości relaksacji spinowej od pola magnetycznego oraz temperatury i poparto otrzymane wyniki obliczeniami numerycznymi bazującym na równaniach kinetycznych opisujących sześciopoziomowy system zadany Hamiltonianem spinowym. Pozwoliło to na wykazanie, że dominującym mechanizmem relaksacji jest jednofononowy mechanizm bezpośredni.
- Na podstawie badań widm fotoluminiscencji w polu magnetycznym oszacowano wartości parametru D oraz efektywność transferu polaryzacji pomiędzy ekscytonem, a jonem kobaltu.
- Przeprowadzono pomiary czasów relaksacji spinowej, które wykazały, że szybkość relaksacji jonu Co^{2+} jest o ponad rząd wielkości większa niż jonu Mn^{2+} .

W ramach pracy wykonano także kilka istotnych modyfikacji układów pomiarowych:

- Opracowano eliptyczne mikrosoczewki polimerowe wykonywane techniką druku 3D. Soczewki te pozwalają na pewną poprawę ekstrakcji światła z badanych struktur.
- Dokonano modyfikacji układu ODMR, a opracowane modyfikacje zostały zgłoszone do ochrony patentowej.

- Dokonano modyfikacji układu w celu wyeliminowania problemów ze stabilnością układu podczas pomiarów fotoluminescencji powodujących dryf położenia próbki w kriostacie

Podsumowując tą część mojej recenzji uważam, że jak do tej pory jest to najbardziej szczegółowo napisana praca jaką miałem okazję recenzować. Zawarta w niej dyskusja i przytaczane dane literaturowe wyczerpują niemal każdy aspekt związany z prezentowanymi wynikami, co nie pozostawia wiele miejsca na krytykę czy pytania recenzenta. Otrzymane wyniki również są bardzo wartościowe, a ich interpretacja nie budzi moich większych zastrzeżeń.

W dalszej części recenzji dokładniej omówione zostaną główne osiągnięcia prezentowane w poszczególnych rozdziałach oraz zamieszczone moje nieliczne uwagi oraz komentarze dotyczące zawartych w poszczególnych rozdziałach wyników oraz wniosków.

Szczegółowy opis rezultatów otrzymanych w poszczególnych rozdziałach

Rozdziały 1 – 6

W tej części pracy zawarte zostały bardzo szczegółowe opisy układów pomiarowych, metodologia pomiarów, opis badanych próbek oraz ich charakterystyka.

Wnioski:

Wyniki prezentowane w tej części pracy potwierdzają uzyskanie założonej koncentracji magnezu, jak również pośrednio potwierdzają uzyskanie monotonicznych wartości naprężenia w warstwie studni kwantowej. Możliwe było przedstawienie uzyskanego rozszczepienia ΔL_{HHH} w funkcji deformacji ϵ obecnej w warstwie studni kwantowej. Wnioski otrzymane w tej części pracy zostały wsparte także przez modelowanie wykonane przez mgr Aleksandrę Łopion.

Rozdział 7 - Optycznie wykrywany rezonans paramagnetyczny (ODMR)

W tej części pracy zawarto wyniki pomiarów ODMR. W szczególności mapy zależności kątowych sygnału ODMR od kierunku pola magnetycznego. Przedstawione zostały zarówno zmierzone jak i symulowane mapy kątowe sygnału ODMR dla dwóch próbek różniących się deformacją. W tej części pracy badano także wpływ temperatury na intensywności przejść mikrofalowych i wykonano symulacje numeryczne widm ODMR dla różnych temperatur. Na podstawie analizy uzyskanych wyników w zestawieniu z symulacjami numerycznymi wyznaczono parametr D Hamiltonianu spinowego.

Dodatkowo, dla dwóch próbek (UW0676 oraz UW0677) wykonano skany kątowe w płaszczyźnie próbki i wyznaczono wartości parametru E, związanego z deformacją ścinającą bliskiego zera, co było zgodnie z oczekiwaniami autora.

Na podstawie zestawienia wyznaczonych wartości parametru D oraz wartości deformacji uzyskanych dla całej serii badanych w tej pracy próbek wyznaczono wartość stałej sprzężenia spin-sieć jonu Mn^{2+} w CdTe równą $G_{11} = (72,2 \pm 1,9)$ neV.

Pytania recenzenta:

- W tej części pracy wyznaczono wartość stałej sprzężenia spin-sieć jonu Mn^{2+} w CdTe równą $G_{11} = (72,2 \pm 1,9)$ neV. Jest to wartość statystycznie różniąca się od wielkości podawanej w literaturze. Autor sugeruje w pracy, że obserwowana różnica może być spowodowana odmienną technologią wytwarzania próbek (metoda Bridgmana vs MBE), co przekłada się na inne właściwości próbek. To bardzo ogólne stwierdzenie. Czy autor mógłby przedyskutować jakie to różne właściwości fizyczne manifestują się w próbkach tego samego materiału wykonanych tymi dwoma metodami, a które mogą mieć wpływ na otrzymany wynik?
- Z treści dyskusji na str. 133, nie do końca jest dla mnie zrozumiała procedura oceny progowej wartości dla stosowanej w pomiarach mocy wiązki lasera ($0,01$ W/cm²). Dlaczego przy porównywaniu widm dla różnych mocy zastosowano inne czasy naświetlania?
- Czy podawana w opisie moc, to moc „wysłana do próbki”, czy moc dostarczona do próbki? (tj. po korekcie odbicia wiązki od próbki)?

Rozdział 8 - Kropki kwantowe z pojedynczymi jonami Co^{2+}

W tej części pracy zaprezentowano wyniki emisji w polu magnetycznym z pojedynczych kropek CdTe/ZnTe bez jonów Co^{+2} oraz z pojedynczymi jonami. Przedstawiono także uproszczone wyniki symulacji wspierające przedstawioną dyskusję. Pokazano jak powstaje charakterystyczne rozszczepienie widma neutralnego ekscytynu oraz jak intensywności poszczególnych linii widmowych pozwalają na oszacowanie zeropolowego rozszczepienia jonu kobaltu.

Pytania recenzenta:

- Praca poświęcona jest badaniom pojedynczych jonów. W pracy, która stawia sobie również cele dydaktyczne, zabrakło mi dyskusji dt. pewności autora, że mierzony sygnał pochodzi z kropek z pojedynczym jonem Co^{+2} . Jak wyglądałoby widmo dla kropki z dwoma jonami Co^{+2} ? Czy możemy coś powiedzieć o pozycji/położeniu tego jonu w kropce i czy ma to wpływ na obserwowane wyniki?
- Recenzent zakłada, że nie wszystkie kropki w danej próbce posiadały po jednym jonie Co^{+2} i pomiar polegał na przeszukaniu próbki w celu znalezienia właściwej do badań kropki. Czy doktorant mógłby przedyskutować jaki ułamek kropek w próbce to kropki z pojedynczymi jonami? Jeżeli nie jest to duży odsetek, jakie są realne perspektywy komercyjnego wykorzystania tej technologii? Czy jest to problem czysto inżynierski dt. opanowania domieszkowania większości kropek w próbce pojedynczymi jonami czy ograniczenie stanowi losowa natura procesu domieszkowania i proces ten nie może być kontrolowany?

Rozdział 9 – Relaksacja jonów magnetycznych

Rozdział ten zawiera wyniki pomiarów czasów relaksacji spinowej jonów magnetycznych uzyskanych dla studni kwantowych CdTe/(Cd,Mg)Te domieszkowanych jonami manganu Mn^{2+} oraz dla pojedynczych kropek kwantowych CdTe/ZnTe z pojedynczymi jonami kobaltu Co^{2+} . W tej części pracy,

opisane zostały wyniki pomiarów czasów relaksacji jonu manganu w studniach kwantowych CdTe przy wykorzystaniu pomiarów zaniku sygnału ODMR w czasie po wyłączeniu promieniowania mikrofalowego. Do pomiaru i dalszej analizy wybrano 3 próbki UW1031, UW1030 oraz UW1029 różniące się wartością naprężenia obecnego w obszarze studni kwantowej domieszkowanej jonami manganu.

W rozdziale tym przedstawiono także wyniki pomiarów dynamiki namagnesowania studni kwantowych CdTe/ZnTe domieszkowanych jonami manganu Mn^{2+} oraz wyniki pomiarów dynamiki zmian fotoluminescencji pojedynczych kropek kwantowych CdTe/ZnTe domieszkowanych pojedynczymi jonami kobaltu Co^{2+} . Pokazano monotoniczne skracanie się czasu relaksacji wraz, ze zwiększającą się wartością parametru D , co potwierdza zwiększającą się wartość deformacji sieci krystalicznej w obszarze studni kwantowej. Wyznaczone szybkości relaksacji spinowej otrzymane dla różnych wartości rezonansowego pola magnetycznego. Wyniki doświadczalne uzyskane dla studni kwantowych domieszkowanych jonami manganu zasymulowano wykorzystując model z publikacji prof. A. Witowskiego.

Pokazano, że wartości czasów relaksacji wyznaczone z symulacji zmniejszają się wraz ze zwiększaniem naprężenia tzn. wraz ze zwiększaniem się parametru D Hamiltonianu spinowego – co jest zgodne jakościowo z wynikami otrzymanymi w pomiarach. W szczególności model ten odtwarza obserwowane skracanie się czasu relaksacji spinowej wraz ze wzrostem naprężenia.

Wnioski

Dla studni kwantowych: Zaobserwowano systematyczne skracanie się czasu relaksacji wraz ze wzrostem naprężenia obecnego w studni kwantowej. Zgodnie z oczekiwaniami, czas relaksacji skraca się wraz ze wzrostem wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Podobnie wzrost temperatury, w której przeprowadzany był pomiar, prowadził do przyspieszania relaksacji jonu manganu.

Dla kropek kwantowych pomiary dynamiki fotoluminescencji pojedynczych kropek kwantowych CdTe z barierą ZnTe domieszkowanych pojedynczymi jonami kobaltu Co^{2+} pozwoliły na wyznaczenie efektywności depolaryzacji jonu kobaltu światłem. Wyznaczona efektywność, wynosząca około 1 ekscyton/spin, co jest wartością znacznie większą niż opisywana w literaturze efektywność depolaryzacji jonu manganu, która wynosi około 36 ekscytonów/spin.

W przypadku zmierzonych kropek kwantowych CdTe/ZnTe domieszkowanych pojedynczymi jonami Co^{2+} czas relaksacji jonu kobaltu nie zależał od rozszczepienia zeropolowego jonu kobaltu.

Pomiary czasu relaksacji w różnych wartościach pola magnetycznego wykazały przyspieszanie procesów relaksacji spinowej wraz ze zwiększaniem się wartości pola magnetycznego.

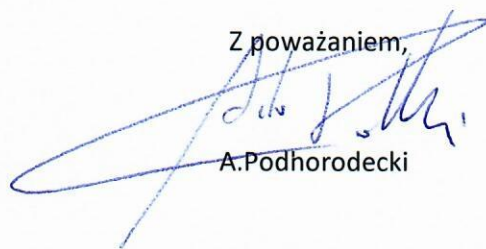
Pytania recenzenta:

- W części dotyczącej modelowania procesów relaksacji nie do końca odnalazłem dyskusję dt. parametrów swobodnych wykorzystanych przy rozwiązywaniu układu równań różniczkowych. Prośba o komentarz w tym zakresie. Ile takich parametrów jest w układzie równań i jak 'stabilizowany' był taki układ równań aby uzyskać rzeczywiste rozwiązania?
- Rysunek 9.22 przedstawia przedstawione dwie krzywe zmierzone dla dwóch mocy lasera pobudzającego unormowane do stanu równowagowego. Z dopasowań jakie zostały wykorzystane do wyznaczenia czasu relaksacji autor wyciąga wniosek, że zwiększenie mocy lasera powoduje skrócenie się czasu τ_{dep} . Czas wyznaczony dla jednego przebiegu to 21 ± 2 dla drugiego przebiegu $11.5 \pm 1,7$. Przedstawione przebiegi są w skali liniowej i względna zmiana sygnału jest bardzo niewielka, a sygnał charakteryzuje się bardzo dużym szumem. Pojawia się więc pytanie o jakość przedstawionego dopasowania i wartości wyciągniętych z niego

parametrów użytych w dyskusji do wyciągania wniosków. Prośba o komentarz jak wyznaczono podawany błąd pomiaru? Czy możliwe jest zaprezentowanie parametrów statystycznych dopasowania? Moje doświadczenie w dopasowywaniu takich zaszumionych danych podpowiada mi, że takie dane można dość łatwo dopasować dostając spore różnice w stałej zaniku, zmieniając pozostałe parametry funkcji dopasowania.

Podsumowując, bazując na zawartych w pracy wynikach eksperymentalnych oraz mając na uwadze wysoki poziom dyskusji merytorycznej zawartej w pracy stwierdzam, że **praca z całą pewnością spełnia wymagania stawiane rozprawą doktorską**. W związku z tym, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki, Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pana mgr Aleksandra Boguckiego do dalszych etapów procedury doktorskiej w celu uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk fizycznych. Ponadto, na podstawie istotności otrzymanych w pracy wyników (tj. falsyfikacji intuicyjnych przewidywań teoretycznych), mogących mieć znaczący wpływ na prowadzone w dziedzinie badania oraz mając na uwadze niespotykaną rzetelność i obszerność przeprowadzonej w pracy dyskusji uważam, że **praca zasługuje także na wyróżnienie**.

Z poważaniem,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Podhorodecki', is written over the typed name.

A.Podhorodecki