

prof. dr hab. Maria Kamińska
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Andreia Avdonina
pt. „Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium”**

Praca doktorska Pana mgr Andreia Avdonina pt. „Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium” dotyczy prac technologicznych i badań właściwości materiałów, wymienionych w tytule pracy.

W dzisiejszych czasach jesteśmy świadkami ogromnej rewolucji w zakresie otrzymywania materiałów o niespotykanych dotąd właściwościach. W celu skutecznej modyfikacji właściwości materiałowych konieczne jest prowadzenie prac technologicznych i charakteryzacyjnych, gdyż same przewidywania teoretyczne są często zbyt mało precyzyjne i nie potrafią uwzględnić w pełni skomplikowanych systemów materiałowych. Praca Pana mgr Andreia Avdonina wpisuje się w nurt takich systematycznych prac eksperymentalnych. Jej celem jest modyfikacja właściwości materiału ZnMnTe przez silne, do poziomu procentów, domieszkowanie tlenem lub chromem. ZnMnTe należy do szerokiej klasy tzw. półprzewodników półmagnetycznych, zwanych inaczej rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi, które są polską specjalnością naukową. Podwaliny technologii i badań półprzewodników półmagnetycznych kładzione były w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku i w pracach tych aktywnie uczestniczył opiekun recenzowanej pracy doktorskiej, który jest powszechnie uważany za jednego z ojców tej tematyki. Lata badań wprowadziły tematykę półprzewodników półmagnetycznych na nową płaszczyznę, z głębszym zrozumieniem całego bogactwa właściwości magnetycznych, wielofazowości otrzymywanych materiałów, niejednorodności rozkładu atomów magnetycznych itp. Obok lepszego zrozumienia coraz lepiej daje się panować technologicznie nad złożoną strukturą otrzymywanych materiałów, a ich badania prowadzone są w kontekście nowej dziedziny, która pojawiła się niedawno – spintroniki, wykorzystującej obok ładunku elektronu również jego moment magnetyczny.

Pomysł domieszkowania ZnMnTe chromem należy widzieć głównie w perspektywie modyfikacji właściwości magnetycznych półprzewodnika przez wprowadzenie dwóch centrów o dużych, ale różnych momentach magnetycznych, które inaczej oddziałują magnetycznie z otoczeniem. Natomiast wysokie domieszkowanie tlenem ma dodatkowych wymiar, wychodzący poza klasę półprzewodników półmagnetycznych. Tlen jako najbardziej elektroujemny pierwiastek VI kolumny układu okresowego, wprowadzony w dużych koncentracjach modyfikuje zasadniczo strukturę

pasmową materiałów, co próbuje się wykorzystać np. w fotowoltaice dzięki zwiększaniu zakresu energii absorbowanego światła przez wprowadzenie dodatkowego pasma pośredniego, czy też w procesach uzyskiwania wodoru dzięki możliwości dopasowania energii poziomów pasm materiałów elektrod do potencjałów związanych z dysocjacją wody.

Pan mgr Andrei Avdonin hodował badane w pracy materiały techniką Bridgmana krystalizacji z roztopu w wysokiej temperaturze, około 1350°C , pod zwiększonym ciśnieniem czystego azotu. W przypadku materiałów z tlenem próbki były gwałtownie chłodzone, aby zapobiec zniszczeniu ampuł kwarcowych przez mangan. Typowe bowiem pokrywanie ampuł grafitem było w tym przypadku niemożliwe, gdyż wskutek reakcji grafitu z tlenem powodowało produkcję dwutlenku węgla pod dużym ciśnieniem. Technika szybkiego chłodzenia okazała się bardzo korzystna z punktu widzenia możliwości zwiększenia zawartości tlenu w fazie stałej otrzywanego materiału, dawała jednak w efekcie materiał polikrystaliczny o ziarnach wielkości 0,1-1mm. Materiał z chromem otrzymywany był przez wyciąganie ampuly ze strefy gorącej w tempie 1-2 mm/h. Jakość strukturalna materiału pogarszała się z dodawaniem chromu i fosforu, którego zadaniem było domieszkowanie materiału na typ p, aby wspomóc długozasięgowe porządkowanie magnetyczne.

Otrzymane materiały były szeroko charakteryzowane technikami dyfrakcji promieni X, techniką EDX, elektronowej mikroskopii skaningowej, mikroskopii sił atomowych i magnetycznych, spektroskopii masowej, przy pomocy pomiarów elektrycznych i pojemnościowych oraz badań optycznych (luminescencji, odbicia) i magnetycznych.

W rozprawie doktorskiej Pana mgr Andreia Avdonina znajdujemy kolejno:

1. Wstęp, w którym Autor krótko uzasadnia podjęcie swoich badań.
2. Część dotyczącą prac nad ZnMnTe domieszkowanym tlenem, z przeglądem dotychczasowych prac eksperymentalnych prowadzonych na ZnTe domieszkowanym tlenem, przewidywań teoretycznych, stosowanych dotąd technik domieszkowania tlenem, wreszcie opisem własnych prac technologicznych i badawczych Autora rozprawy, ich wyników i analizy tych wyników.
3. Część dotyczącą prac nad ZnMnTe domieszkowanym chromem, z podobnie jak w części poprzedniej przeglądem dotychczasowych prac eksperymentalnych prowadzonych na ZnTe domieszkowanym chromem, opisem własnych prac technologicznych i badawczych, ich wyników i analizą tych wyników.
4. Podsumowanie wszystkich najważniejszych uzyskanych w pracy wyników.
5. Spis 82 odnośników, cytowanych w pracy.

Pierwsze wrażenie z przeczytanej pracy Pana mgr Andreia Avdonina to jej bardzo duża staranność, ładny angielski, którym krok po kroku z dużym talentem dydaktycznym jesteśmy wprowadzani w kolejne etapy prac nad badanymi materiałami. Najpierw przedstawienie dotychczasowego stanu badań, potem w odniesieniu do tego własne osiągnięcia technologiczne, charakteryzacja strukturalna, badania optyczne i szczególnie wnikliwie prowadzone badania magnetyczne, wreszcie próba połączenia wszystkich wyników we wspólne wnioski. Pomocne są krótkie podsumowania każdego rozdziału. Pracę czyta się naprawdę dobrze, z dużą przyjemnością. Nie ma w niej wyników przełomowych na miarę nagrody Nobla, ale nie brak sporych osiągnięć, które mają szansę owocować bardziej spektakularnie w przyszłości. Do takich zaliczyłabym pokazanie, że można zwiększyć o dwa rzędy wielkości rozpuszczalność tlenu w ZnTe, która wynosi około $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, jeśli równocześnie wprowadzany jest mangan. Jest to wynik równie ważny jak zastosowanie swego czasu metod wzrostu niskotemperaturowego. To osiągnięcie technologiczne pozwoliło Panu mgr Avdoninowi obserwować efekt tzw. *bowingu* (wygięcia) wielkości przerwy energetycznej $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ po stronie bogatej w tellur w zakresie koncentracji tlenu, które były nie do pomyślenia dotąd. Badanie struktury pasmowej materiałów rozcieńczonych, odstępstwa od prostej liniowości przerwy energetycznej w funkcji składu, są uznawane za bardzo istotne w naszym poznaniu materiałów, a w szczególności są interesujące przy rozcieńczaniu najbardziej elektroujemnymi składnikami materiałów półprzewodnikowych – tlenem i azotem. Ten wynik pracy uważam więc za szczególnie ważny. W swoich systematycznych studiach ZnMnTe domieszkowanego tlenem Pan mgr Andrei Avdonin znalazł też szereg efektów, które związał z różnymi fazami (w tym magnetycznymi) w powstałym materiale, wyznaczył również podstawowe parametry magnetyczne podstawowej fazy. Te badania wpisują się w katalog naszej wiedzy o półprzewodnikach półmagnetycznych, w szczególności wiedzy o typowych powstających fazach i ich właściwościach magnetycznych. W przypadku ZnMnTe:Cr otrzymany materiał był również wielofazowy. Pan mgr Andrei Avdonin przeszedł zmiany właściwości faz, w tym fazy ferromagnetycznej w funkcji domieszkowania fosforem. W przypadku tego materiału najbardziej interesującym w moim odczuciu wynikiem jest brak prostego sumowania wpływu manganu i chromu na właściwości magnetyczne ZnMnTe:Cr . Efekt wymaga jeszcze dalszych badań i potwierdzeń, ale wydaje się, że jesteśmy świadkami dość interesującego mechanizmu wzajemnego oddziaływania magnetycznego jonów Mn i Cr, które decyduje o właściwościach magnetycznych w przypadku rozcieńczania ZnTe tymi dwoma domieszkami magnetycznymi.

Z obowiązku recenzenta wspomnieć muszę o kilku błędach lub niedociągnięciach, które znalazłam w pracy. Sporym błędem merytorycznym jest wyciąganie wniosku (str.69) o braku chromu w próbkach wysoko domieszkowanych fosforem na podstawie znikania luminescencji 0.65eV. Otóż pasmo to odpowiada przejściu wewnątrzcentrowemu $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$ i ten stan może zniknąć kosztem pojawiania się konfiguracji $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$ w materiale typu p, a takiego typu spodziewamy się po domieszkowaniu fosforem. Jako recenzent czułam też czasem niedosyt, niektóre badania powinny być pogłębione, choć pracę należy traktować jako pierwsze studia otrzymanych materiałów. Wpisuje się w to analiza luminescencji 1,65 eV, która znacznie zyskałaby na znaczeniu, gdyby - jak zauważa zresztą sam Autor - zbadać jej zachowanie przy pomocy mikroluminescencji, szkoda, że nie zostało to zrobione, wtedy wnioski na temat jej natury mogłyby być mniej spekulatywne.

Jak było to już wspomniane wyżej, praca napisana jest dobrze. Zdarzają się drobne potknięcia językowe – Autor permanentnie używa sformułowania „on Fig.” zamiast „in Fig.”, a również kilkakrotnie umieszcza orzeczenie przed podmiotem lub w inny sposób stosuje niepoprawny szyk zdań, np. str.20 linijka 33, str. 30 linijka 10, str. 37 linijka 3, str.44 linijka 16, str. 53 linijka 18, str.60 linijka 20, str. 80 linijka 3.

Do drobnych usterek należy zaliczyć:

- Brak odnośnika do literatury w podpisie rys.3;
- Str. 29 linijka 27 – błąd w wartości y;
- Str. 37 tabela 4 – brak „for ZnMnTe” w podpisie;
- Str. 41 tabela 5 – brak w tekście komentarza do wynikającej z zawartości w tabeli bardzo dużej różnicy w „single Mn ion content” w stosunku do danych odnośnie zawartości Mn w tabeli 3; co oznaczają wpisy „bad” w 11 rzędzie tabeli?
- Str.44 – błędne wielkości w linijce 1 i 2;
- Str.52 linijka 12 – powinno być „magnetic” zamiast „mass”;
- Str. 65 linijka 7 – powinno być „Cr” zamiast „Ce”.

Wyniki recenzowanej pracy zostały częściowo opublikowane w trzech artykułach zamieszczonych w zeszytach *Acta Physica Polonica*, które stanowią *Proceedings* międzynarodowej szkoły w Jaszowcu. Szkoda, że przynajmniej niektóre wyniki pracy nie pojawiły się z czasopiśmie o lepszej dostępności w bibliotekach na świecie.

Podsumowując swoją recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska Pana mgr Andreia Avdonina wnosi nowe informacje do badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Spełnia ona warunki stawiane pracom doktorskim i podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r. Nr 65, poz. 595; z uzupełnieniami z 2005 r. Nr 164, poz.1365 oraz z 2010 r. Nr 96, poz. 620). Zgodnie z Artykułem 13 tej Ustawy praca została przygotowana pod opieką

promotora i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dotyczącego właściwości domieszkowanego ZnMnTe tlenem lub chromem, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata, jego umiejętności technologiczne oraz badawcze w zakresie materiałów półprzewodnikowych, a także wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia przez niego pracy naukowej.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Andreia Avdonina do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 28 września 2010 r.

Maria Kamińska