

Doc. dr hab. Krystyna Jabłońska
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Iwony Kowalik pt.

„*Stany 3d w strukturze elektronowej powierzchni GaN modyfikowanej warstwami zawierającymi metale przejściowe*”

Struktura elektronowa interfejsów lub między-warstw tworzących się w trakcie osadzania na powierzchni monokryształu innych materiałów jest przedmiotem szerokiego zainteresowania zarówno ze strony teoretyków jak i eksperymentatorów. Związane to jest z dążeniem do wyjaśnienia i prognozowania właściwości fizycznych tych materiałów, które w zasadniczy sposób zależą od struktury elektronowej. Umiejętność prognozowania właściwości układów niskowymiarowych pozwoli hodować nierównowagowo materiały o pożądanych parametrach w skali atomowej. Znaczny postęp w badaniach eksperymentalnych dostarczających informacji z atomową rozdzielczością został osiągnięty dzięki rozwojowi nowych i doskonaleniu znanych metod badawczych. Nie tylko rozwój nowej generacji detektorów, analizatorów i źródeł promieniowania elektromagnetycznego, w tym laserów i synchrotronów, ale i zaawansowanie metod analizy danych pomiarowych przyczyniły się do tego postępu.

Przedmiotem dociekań autorki jest modyfikacja powierzchni monokryształów GaN w wyniku osadzania warstw wybranych metali przejściowych oraz ich związków. Układ ten budzi zainteresowanie technologów jako potencjalny materiał o własnościach ferromagnetycznych, który mógłby znaleźć zastosowanie w elektronice spinowej. Tak więc wybór przedmiotu zainteresowań autorki jest w pełni uzasadniony i mieści się w głównym nurcie zainteresowania współczesnej nauki. Modele struktury elektronowej buduje autorka w oparciu o wyniki pomiarów przeprowadzonych za pomocą rezonansowej spektroskopii fotoelektronowej wykorzystującej oddziaływanie z materiałą promieniowania elektromagnetycznego z synchrotronu. Umożliwiło to wybór odpowiedniej energii wzbudzenia i spełnienie warunku rezonansu i anty-rezonansu. Pomiaru te zostały uzupełnione o pomiary SIMS, mikroskopu sił atomowych i własności magnetycznych dla związku MnAs osadzanego na GaN, chociaż wyniki tych badań omówione zostały tylko bardzo skrótowo.

Dla monokryształu GaN zaprezentowane zostały również widma pasma walencyjnego mierzone dla różnych kątów. Pozwoliło to na eksperymentalne wyznaczenie struktury elektronowej wzdłuż kierunku Γ -A i Γ -K-M oraz porównanie eksperymentu z przewidywaniami teoretycznymi.

Całość zgromadzonego materiału doświadczalnego prezentuje autorka w trzech rozdziałach. W *Rozdziale 3.* omawia własności czystej powierzchni GaN i jego strukturę elektronową, w *Rozdziale 4.* rezultaty badań modyfikacji tej struktury w wyniku osadzania warstw Mn, Ti i Co a w *Rozdziale 5.* rozważa osadzenie MnAs na czystej powierzchni monokryształu GaN prowadzone na dwa różne sposoby. W *Rozdziale 2.* autorka pokrótce prezentuje pojęcie struktury elektronowej, przedstawia omówienie podstawowej metody doświadczalnej stosowanej w pracy, a więc spektroskopii fotoemisyjnej, oraz jej podstaw fizycznych. W rozdziale tym omawia również sposób przygotowania czystej powierzchni GaN i normalizacji wyników doświadczalnych. Ponadto praca ma *Wstęp i Podsumowanie i Bibliografię.* Tak więc całość rozprawy została przedstawiona w klarowny sposób na 129 stronach ilustrowanych kolorowymi i zazwyczaj dobrze opisanymi rysunkami i wykresami. Widać staranność autorki o szatę graficzną i przejrzystość prezentowanej analizy danych doświadczalnych. *Bibliografia* zawiera 152 pozycje świadczące o dobrym rozeznaniu literatury przedmiotu.

We *Wstępie* autorka przedstawia motywację do podjęcia badań właśnie na monokryształach GaN oraz formułuje podstawowy cel przeprowadzonych doświadczeń. Jest nimi zbadanie oddziaływania między atomami metali przejściowych a azotkiem galu. Oddziaływania te badane są w funkcji grubości osadzonej warstwy oraz wypełnienia elektronowej powłoki d w metalach przejściowych. Autorka pragnie wyznaczyć strukturę elektronową w układach TM/GaN, określić przebieg formowania się warstwy i rodzaj oddziaływań z atomami galu i azotu oraz zidentyfikować związki, które mogłyby uformować się na interfejsie. Autorka podkreśla, że ciągle zmniejszanie rozmiarów elementów półprzewodnikowych, obserwowane w elektronice pociąga za sobą wzrost wpływu efektów powierzchniowych na parametry elementów elektronicznych, dlatego też zjawiska powierzchniowe są przedmiotem intensywnych badań. Przerwanie okresowości struktury krystalicznej na powierzchni powoduje deformacje potencjału kryształu i niewątpliwie wpływa na procesy elektronowe w obszarze przypowierzchniowym. Proces miniaturyzacji jest ograniczony rozmiarami atomów oraz fluktuacjami termicznymi dlatego też w ostatnich latach uwaga badaczy skupiona jest na wykorzystaniu spinu elektronu jako dodatkowego stopnia swobody dla transportu informacji. Stawia to nowe wyzwanie przed technologami, już

nie tylko umiejętność manipulowania ułożeniem atomów, ale wytworzenie spinowo spolaryzowanych nośników oraz manipulowanie nimi. Fakt ten uzasadnia zainteresowanie autorki metalami i związkami magnetycznymi, gdyż dają one szanse na sprzężenie własności magnetycznych z własnościami półprzewodnikowymi i optycznymi GaN.

Wstęp zawiera również informacje, że wyniki prezentowane w rozprawie zostały częściowo opublikowane w 5 publikacjach. W dwóch z nich autorka jest pierwszym, a więc wiodącym autorem. Wyniki prezentowane były w 11 komunikatach na konferencjach międzynarodowych organizowanych w kraju i zagranicą oraz w trzech rocznych raportach z eksperymentów wykonanych na synchrotronach w Hamburgu i Lundzie.

Rozdział 2. pracy ma na celu wykazać pogłębioną wiedzę autorki o przedmiocie i metodyce prowadzonych badań. Rozdział ten układa się w logiczną całość ale nie ustrzegła się tutaj autorka nieścisłości, niezręcznych sformułowań oraz stereotypów nieaktualnych w świetle prowadzonych już od kilkunastu lat badań metodą spektroskopii fotoelektronowej. Do nieścisłości zaliczyłabym stwierdzenie na stronie 11, że elektrony na powłokach rdzeniowych tworzą pasma o szerokości 0.1 - 0.01eV. Sama naturalna szerokość poziomu rdzeniowego o energii np. 10 keV wynosi około 1eV . Nie tylko przekrywanie funkcji falowej elektronu określa szerokość pasma. Omawiając spektroskopię fotoelektronową na stronie 17 autorka stwierdza, że głębokość ucieczki elektronów nie zależy od materiału i powołuje się na cytowany od lat wykres w skali log-log który ukrywa wszelką zależność od materiału ignorując bogatą literaturę, i bazę danych NIST-u, która wykazuje nieprawdziwość tego stwierdzenia. Dla energii np. 500 eV głębokość ucieczki dla Si jest dwa razy większa niż dla Au (13Å i 6 Å, odpowiednio). Prawdą jest , że dla małych energii ~50eV, gdy głębokość ucieczki jest ograniczona do jednej warstwy atomowej to nawet 50% zmiana głębokości to ciągle obszar powierzchni. Przekroje wiązki synchrotronowej uzyskiwane na synchrotronach trzeciej generacji są obecnie rzędu dziesiątek nm a nie mikrometra. Przy normalizacji natężenia widm autorka odejmowała tło za pomocą zależności Shirleya. Powszechnie wiadomo, że nie zawsze zależność ta jest najlepsza zwłaszcza w przypadku badań warstw przypowierzchniowych. Na pewno wzbogaciłoby pracę rozważanie wpływu na otrzymane wyniki różnych, dostępnych w komercyjnych programach przy spektrometrach sposobów odejmowania tła. Rysunek 2.3 przedstawiający ogólną zasadę spektroskopii fotoemisyjnej nie został omówiony w tekście ani w opisie pod rysunkiem. Na stronie 110 autorka odwołuje się do standardowej metody dyfrakcji rentgenowskiej EXAFS. Nie jest mi znana taka metoda, a metoda EXAFS nie należy do metod dyfrakcyjnych. W opisie układów pomiarowych autorka

wskazuje na zawór, którym **dopuszcza** argon, wybiera **najbardziej** optymalną metodę, dokonuje **preparacji** atomowo czystej powierzchni, wyciąga **konkluzywne** wnioski itp..

W rozdziale 3. rozprawy autorka omawia właściwości GaN i jego strukturę elektronową. Jako metodę stosowaną do określania polarności powierzchni GaN wskazuje dyfrakcję promieni rentgenowskich po czy odwołuje się do angielskiej nazwy Hemispherically Scanned X-Ray Photoelectron Diffraction, która jest metodą dyfrakcyjną ale fotoelektronów a nie promieniowania rentgenowskiego. Na rysunku 3.6 przedstawia autorka widma w funkcji energii wzbudzających fotonów, natomiast w podpisie czytamy, że są to „Kątowo-rozdzielcze spectra fotoemisyjne zmierzone w kierunku normalnym” poczym wskazuje na dyspersję w funkcji energii a nie kąta. We wzorze 3.1 wprowadza autorka dziwne pojęcie wektora sieci odwrotnej prostopadłej, nie definiując jej. Autorka podaje położenie poziomu 3d Ga z dokładnością do setnych części eV nie definiując sposobu wyznaczania położenia maksimum ani błędu tego wyznaczenia. Z gęstości punktów na wykresie można sądzić, że widmo było zbierane co 0.1 eV, wtedy drugie miejsce po przecinku nie ma już znaczenia fizycznego. Nigdzie w pracy nie znalazłam opisu sposobu wyznaczania położenia energetycznego rozpatrywanych struktur widm. W rozdziale 2.6 autorka wyjaśnia jedynie sposób określania położenia poziomu Fermiego. Mam nadzieję, że położenie rozpatrywanych struktur było wyznaczone zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami czyli po zróżniczkowaniu widma.

Rolą recenzenta jest wskazanie drobnych niedostatków recenzowanej pracy, aby unikać ich w dalszej pracy badawczej. Nie umniejszają one w niczym wartości naukowej recenzowanej pracy. Wyznaczona eksperymentalnie struktura elektronowa GaN w kierunku Γ -A oraz Γ -K-M zgadza się dobrze z przewidywaniami teorii i została już opublikowana w dobrym czasopiśmie jakim jest Surface Science. Najbardziej interesujące są wyniki przedstawione w dalszych rozdziałach pracy. Na podkreślenie zasługuje szczegółowa analiza widm pasma walencyjnego w przypadku Mn osadzanego na powierzchnię monokryształu GaN. Autorka próbuje dokonać analizy ilościowej obserwowanych zmian w widmach. Proponuje logiczny podział widma na trzy części. Dyskusja zmian obserwowanych we wzajemnych relacjach natężeń widm w tych częściach prowadzi do wniosku o istnieniu innych atomów Mn niż te wbudowane w strukturę GaN. Omawiając wyniki analizy rezonansu Fano zebrane w Tabelce 4.1 nie definiuje ani w podpisie pod tabelką ani w tekście znaczenia zebranych tam parametrów, można ich znaczenia jedynie domyśleć się z przeprowadzonej dyskusji. I znowu wartości energii wyznaczone są z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku bez oszacowania wartości błędu. Dyskutując koordynację Mn szkoda, że autorka nie sięgnęła do wyników pomiarów EXAFS dla Mn w sieci GaN, które wyraźnie wskazują na

koordynację tetraedryczną. Autorka powołuje się jedynie na wyniki obliczeń teoretycznych. Badania oddziaływania atomów Ti i Co z powierzchnią GaN wskazały na różny przebieg reakcji na powierzchni wynikający z różnej konfiguracji powłoki walencyjnej tych atomów. Autorka wykazała, że osadzanie Ti prowadzi do utworzenia azotku tytanu, natomiast Co łączy się z Ga. Bardzo ciekawe wyniki uzyskała autorka dla warstwy MnAs osadzonej na monokryształach GaN. Modyfikacja wzrostu warstwy MnAs w początkowej fazie okazała się skuteczną metodą zmiany własności elektronowych i magnetycznych układu i być może drogą do uzyskania materiału o temperaturze Curie wyższej od temperatury pokojowej. Szkoda tylko, że pomiary własności magnetycznych zostały bardzo pobieżnie omówione.

Podsumowując, w przedstawionej rozprawie doktorskiej autorka podejmuje bardzo aktualny temat badawczy, uzyskuje nowe ciekawe wyniki eksperymentalne, dokonuje prawidłowej analizy tych wyników, wyciąga klarowne wnioski, które znajdują pełne uzasadnienie w materiale doświadczalnym ponadto wykazuje bardzo dobrą znajomość literatury związanej z przedmiotem badań i dobrą znajomość używanej techniki badawczej. Dlatego też, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Iwony Kowalik stanowi oryginalny wkład w badania struktury elektronowej warstw i interfejsów, metali przejściowych i w szczególności MnAs na monokryształach GaN i świadczy o dobrym przygotowaniu autorki do samodzielnej pracy naukowej, spełnia ona wymogi stawiane rozprawą doktorskim wnosząc więc, o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

