

Prof. dr hab. Jacek Szade
Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki im A. Chelkowskiego
Uniwersytet Śląski

Katowice, 22.02.2010 r.

Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Mieczysława Pietrzyka
pod tytułem:

**„Wkład otwartych powłok 3d i 4f do struktury elektronowej wybranych
półprzewodników IV-VI z Mn, Gd i Eu”**

Rozprawa doktorska mgr Mieczysława Pietrzyka jest poświęcona badaniu ciekawej grupy materiałów bazujących na związkach GeTe i PbTe o bardzo dużym znaczeniu w zastosowaniach elektronicznych. Celem było zbadanie struktury elektronowej i jej zmian wywołanych domieszkowaniem manganem oraz europem i gadolinem. Aby go osiągnąć Doktorant zastosował jedną główną technikę – rezonansową spektroskopię fotoelektronów i trzy inne techniki badawcze. Można stwierdzić, że cel rozprawy został osiągnięty, głównie dzięki dużej ilości wartościowych wyników eksperymentów przeprowadzonych przy pomocy tej zaawansowanej techniki badawczej oraz i ich poprawnej analizie. Nie oznacza to oczywiście rozstrzygnięcia wszystkich problemów związanych z tworzeniem się związków GeMnTe i PbGdTe oraz określeniem warunków osiągnięcia pożądaných ich własności. Dla osiągnięcia tego celu, wykraczającego poza ramy rozprawy Mieczysława Pietrzyka, niezbędne wydaje się zastosowanie innych, uzupełniających technik.

W dziedzinie badania struktury elektronowej rozprawa M. Pietrzyka wnosi jednak istotny wkład w zrozumienie zwłaszcza procesów zachodzących podczas domieszkowania powierzchniowego.

Rozprawa składa się z 5 rozdziałów, jeden z nich to obszerny wstęp a ostatni podsumowanie. Kilkadziesiąt rysunków i schematów ułatwia zapoznanie się z wynikami. Są one przejrzyste i dobrze opisane chociaż czasem trochę słabo skorelowane pod względem położenia z odpowiadającym im tekstem. Praca zawiera 156 pozycji literaturowych, w tym najnowsze prace w dziedzinie z nią związanej. Warto zauważyć, że publikacje, których Doktorant jest współautorem wpisują się w zbiór najciekawszych prac dotyczących badania struktury elektronowej związków bazujących na GeTe i PbTe. Publikacje te oraz liczne komunikaty na konferencjach świadczą o wysokim poziomie naukowym grupy badawczej, w ramach której praca powstawała i dużej aktywności naukowej Doktoranta. Większość wyników została uzyskana w zagranicznych ośrodkach synchrotronowych, we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi.

Mgr Pietrzyk zawarł w rozprawie dość dokładne omówienie danych literaturowych dotyczących badanych materiałów. W opisie technik badawczych dominuje spektroskopia fotoelektronów, która była podstawową techniką stosowaną w pracy. Opis jest obszerny, uwzględnia różne aspekty zjawiska i odmiany techniki ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii rezonansowej. Doktorant nie ustrzegł się jednak tu błędu pisząc o „absorbowaniu fotonów z zakresu wyższych energii w powietrzu...”. (str. 20).

Mgr Pietrzyk przedstawił skrótowo, ale w ciekawy sposób metody uzyskiwania kryształów i ich oczyszczania przed pomiarem fotoemisji, a także podstawy promieniowania synchrotronowego i jego zastosowania do różnych odmian spektroskopii fotoelektronów.

W sumie tzw. wstęp teoretyczny został przygotowany w sposób zwięzły i logiczny chociaż nie znalazł się w nim opis technik używanych w rozprawie – spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego.

Pozostałe rozdziały pracy zawierają opis otrzymywania i przygotowania materiałów do pomiarów oraz szczegółowy opis wyników badań.

W celu uzyskania informacji o strukturze elektronowej próbek przygotowywanych w różny sposób autor zastosował technikę odejmowania widm otrzymanych dla energii fotonów odpowiadających maksimum i minimum krzywych Fano dla odpowiednich rezonansów. Uzyskano dzięki temu wkład elektronów 3d manganu do pasma walencyjnego. Podobną procedurę zastosowano dla próbek zawierających europ oraz domieszkowanych gadolinem i ich stanów 4f, 5d i 5p. Jest to bardzo skuteczny sposób na określenie roli pierwiastka przejściowego w strukturze elektronowej związku i jego wpływu na inne właściwości, np. magnetyczne. Doktorant przedstawił bardzo dużo dobrej jakości widm i efektów ich przetworzenia udowadniając, że potrafi prowadzić badania przy pomocy promieniowania synchrotronowego oraz poprawnie analizować strukturę widm.

W przypadku konkretnych przypadków dla niektórych próbek pojawiają się pytania i wydaje się, że można było pokusić się o bardziej pogłębioną dyskusję wyników. I tak dla polikrystalicznych próbek GeMnTe opis wyników bazuje na obliczeniach typu CI (configurational interactions) przeprowadzonych dla związków $Cd_{1-x}Mn_xTe$ – można się spytać na ile taki model oddaje sytuację manganu w GeTe. Położenia poszczególnych struktur na skali energii mogą być różne od tego co zostało otrzymane dla związków II-VI. Można się spodziewać np. odmiennych efektów hybrydyzacyjnych. Brakuje trochę w rozprawie dokładniejszego omówienia poszczególnych struktur wynikających z obliczeń oraz ich możliwej modyfikacji w badanych przez Doktoranta związkach.

Wynik, który zasługuje na wyróżnienie mimo, że stanowi trochę odrębną problematykę, to badanie kryształu GeTe przy pomocy kątowno rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. Dobrze widoczna dyspersja stanów energetycznych na widmach ARPES pozwoliła na określenie przebiegu pasm i porównanie ich z obliczeniami. Szkoda, że nie podano więcej szczegółów

dotyczących tych obliczeń, a także jak przygotowano kryształ, np. jak go zorientowano. Zaniepokoił mnie fragment zawierający stwierdzenie o pewnej grupie stanów wykazujących brak dyspersji dla energii wiązania ok. 1-3 eV. Nie bardzo wiadomo jak rozumieć wyjaśnienie w tekście rozprawy obarczające za tę niezgodność z obliczeniami „dużą gęstość stanów”. Skąd miałyby te stany pochodzić – jeżeli nie ma ich w obliczeniach to czy oznacza to, że należy je wiązać z defektami czy może stanami powierzchniowymi, albo obecnością innej fazy?

Ciekawym uzupełnieniem badań fotoemisyjnych są badania absorpcyjne dla GeTe i dwu próbek domieszkowanych manganem. Widma XANES dla GeMnTe nie dały jednoznacznej odpowiedzi o miejscu ulokowania Mn w strukturze – być może lepszy wynik uzyskano by porównując widma eksperymentalne związków GeMnTe o różnej zawartości Mn. Istotne rezultaty uzyskano natomiast analizując widma EXAFS otrzymane na krawędziach absorpcji Mn i Ge. Mimo nie najlepszych wyników dopasowań pozwoliły one Doktorantowi na wyciągnięcie wniosków o podstawianiu atomów Mn w miejsce Ge i jego grupowaniu się w strukturze GeTe.

Istotnym elementem rozprawy jest domieszkowanie powierzchniowe poprzez naporowanie Mn na monokryształ GeTe oraz $\text{Ge}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$. Przyznam, że użycie objętościowo domieszkowanego kryształu jako podkładu wydaje się mało uzasadnione, natomiast dla GeTe wnioski są ciekawe. Dotyczy to zwłaszcza analizy struktury elektronowej, którą można przypisać manganowi dla różnych sytuacji i związków oraz rozbicia tej struktury na 3 główne składowe. Brakuje w tym punkcie trochę opisu obliczeń i ich założeń, tzn. głębszej analizy pochodzenia diskutowanych struktur hybrydizacyjnych i satelitarnych. W opisie jednego z zestawów widm na str. 62 pojawiła się interpretacja struktur jako pochodzących z emisji elektronów Auger. Doktorant powinien w tej sytuacji spróbować konsekwentnie zastosować tę interpretację do innych widm, gdzie występują Ge, Mn i Te. Nie zauważyłem jednak tak opisanych pików gdzie indziej.

Autor sformułował istotny wniosek o wbudowaniu się Mn w strukturę GeTe, potwierdzony też w jednym tylko niestety pokazanym wyniku spektroskopii masowej (SIMS). Zastanowić musi jak następuje takie wbudowanie przy zachowaniu struktury krystalicznej. Na pewno ten ciekawy wynik rozprawy zmobilizuje innych badaczy do dokładnej analizy strukturalnej zwłaszcza warstw powierzchniowych.

Sporo uwagi poświęcił M. Pietrzyk badaniu domieszkowania próbki zawierającej europ. Wyniki są bardzo interesujące, ale pojawiają się też pytania o możliwe pochodzenie zaskakującego przesuwania się linii Eu 4f po naporowaniu Mn, a potem wygrzewaniu. W tej części muszę polemizować ze stwierdzeniem, że bombardowanie jonowe związków zawierających dwuwartościowy europ prowadzi do powstania Eu^{3+} na skutek amorfizacji powierzchni. W mojej praktyce badania wielu innych związków Eu spotkałem odwrotną tendencję – redukcję stanu wartościowości europu z 3+ do 2+. Być może specyfika związków z tellurem jest odmienna.

Na str. 82 znalazła się dyskusja struktur pasma walencyjnego, a zwłaszcza tej przy energii wiązania 5,8 eV, którą można przypisać tlenowi. Autor odrzuca tezę o obecności MnO

stwierdzając brak rezonansu dla tej struktury. Tylko że rezonans na krawędzi Mn 3p nie wzmacnia emisji z orbitali 2p tlenu. Odrzucenie więc całkowicie obecności MnO nie wydaje się być uzasadnione.

Bardzo ciekawie prezentuje się rozdział dotyczący domieszkowania powierzchniowego PbTe gadolinem. Mimo, że wyniki są trochę zaskakujące autor przeprowadził szczegółową ich analizę i przekonywującą dyskusję. Nie wydaje mi się jedynie celowe analizowanie składowych multipletu Gd 4f podczas gdy jego struktura jest stała i bardzo zwarta, ale być może autor uzyskał w ten sposób troszkę lepszą dokładność niż analizując maksimum piku Gd 4f.

Rozprawa jest napisana dość zwięźle chociaż język i pewna chaotyczność utrudniają jej czytanie. Brak płynności tekstu i drobne błędy utrudniają odbiór. Przydałoby się też więcej informacji o charakterze technicznym a dotyczącym niektórych próbek i ich wstępnej charakterystyki.

Wymienię kilka z nieszczęśliwych albo nieścisłych sformułowań jak: „...silne własności ferromagnetyczne z temperaturą przejścia 110 K” (str.16), czy „Dla metali luki ołowiowe stanowią centra akceptorowe.”(str.16), albo „Luki tellurowe wychwytyją elektron z powłoki $Gd^{2+} 5d^1$ i stają się jonami Gd^{3+} .” (str. 18). Autor używa też niepoprawnej w języku polskim nazwy struktury regularnej oraz nazwy oddziaływania kulombowskiego. Ze zbyt dużego skrótu myślowego wynika również sformułowanie „Pseudopotencjalna struktura elektronowa...” na str. 14.

Mimo tych niedociągnięć mogę stwierdzić, że w rozprawie Mieczysława Pietrzyka znalazło się bardzo dużo dobrej jakości wyników doświadczalnych. Opanował on trudną technikę rezonansowej spektroskopii fotoelektronów i zastosował ją z powodzeniem do rozstrzygnięcia kilku problemów dotyczących powierzchni półprzewodnikowych związków telluru. Wyniki są poprawnie analizowane, a ich dyskusja wskazuje na dobrą znajomość tematyki i teorii opisujących obserwowane zjawiska. Zawarte w mojej recenzji uwagi mają raczej charakter polemiczny i nie zmniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy.

Stwierdzam, że rozprawa mgr Mieczysława Pietrzyka spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Mieczysława Pietrzyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

