

Warszawa, 13.08.2013

Prof. dr hab. Tadeusz Wosiński
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Olega Proselkova pt.:
„Magnetism of ultrathin layers of (Ga,Mn)As”

Recenzowana rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną, poświęconą badaniom i szczegółowej analizie właściwości magnetycznych bardzo cienkich warstw rozcieńczonego półprzewodnika ferromagnetycznego (Ga,Mn)As, w którym uporządkowanie ferromagnetyczne jonów manganu zachodzi za pośrednictwem swobodnych dziur. Tematyka pracy jest aktualna i ważna zarówno ze względów poznawczych jak i możliwych zastosowań tego typu warstw do technologii nowoczesnych przyrządów magnetoelektrycznych dla spintroniki półprzewodnikowej.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim, liczy ponad 130 stron, zawiera ponad 50 rysunków i wykresów oraz 6 tabel. Jest podzielona na 6 rozdziałów i poprzedzona krótkim streszczeniem. We Wstępie autor przedstawił motywację podjęcia systematycznych badań zmian podstawowych parametrów opisujących właściwości magnetyczne warstw (Ga,Mn)As w wyniku zmniejszania ich grubości. W obszernym rozdziale 2, zatytułowanym – zdecydowanie zbyt skromnie – „Experimental methods”, doktorant przedstawił podstawowe informacje o półprzewodniku (Ga,Mn)As, model Zenera opisujący właściwości magnetyczne rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych oraz aktualny stan wiedzy nt. anizotropii magneto-krystalicznej w warstwach (Ga,Mn)As hodowanych na podłożach GaAs w warunkach naprężeń ściskających, wynikających z niewielkiego niedopasowania sieci krystalicznych warstwy i podłoża. Następnie opisał obszernie badane warstwy (Ga,Mn)As, ich wzrost i preparatykę, metody wyznaczania ferromagnetycznej temperatury Curie oraz anizotropii magnetycznej warstw, zjawiska superparamagnetyzmu, przejścia metal-izolator, współistnienia fazy ferromagnetycznej i superparamagnetycznej oraz sposoby ich rozróżnienia w badaniach magneto-metrycznych. W końcu przedstawił stosowaną technikę pomiarową – magnetometrię SQUID, wykorzystywane układy SQUID oraz metody postępowania pozwalające uniknąć błędów w pomiarach bardzo słabych sygnałów namagnesowania w cienkich warstwach (Ga,Mn)As.

Zasadniczą część rozprawy stanowią rozdziały 3, 4 i 5 poświęcone opisowi i szczegółowej analizie wyników eksperymentalnych. W obszernym rozdziale 3 doktorant przedstawił procedurę wielokrotnego, kontrolowanego

zmniejszania grubości warstwy (Ga,Mn)As oraz wyniki systematycznych badań magneto-metrycznych warstw o różnej grubości i ich analizę. Eksperymenty te wykonane zostały na dwóch heterostrukturach zawierających podobną warstwę (Ga,Mn)As o 6% zawartości Mn, hodowaną na podłożu GaAs, różniących się dodatkowym buforem LT-GaAs w jednej z heterostruktur. Krótkie rozdziały 4 i 5 opisują badania zmian temperatury Curie w wyniku niskotemperaturowego wygrzewania warstwy (Ga,Mn)As (rozdz. 4) oraz zależność stałych anizotropii magneto-krystalicznej od temperatury (rozdz. 5). Badania te wykonano na warstwie (Ga,Mn)As o znacznie większej, 11% zawartości Mn i wyższej temperaturze Curie 153 K. Wszystkie badane w ramach rozprawy heterostruktury wyhodowane zostały techniką niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych LT-MBE przez dr hab. Janusza Sadowskiego w MAX-Lab na Uniwersytecie w Lund w Szwecji.

Rozprawa zakończona jest zwięzłym podsumowaniem oraz listą osiągnięć autora, dodatkiem zawierającym przegląd – na podstawie danych literaturowych – wartości temperatury Curie w warstwach (Ga,Mn)As i obszerną bibliografią obejmującą 124 pozycje. Część wyników przedstawionych w rozprawie była prezentowana przez jej autora na szeregu międzynarodowych konferencjach naukowych i warsztatach tematycznych. Dziewięć spośród nich stanowią prezentacje ustne doktoranta. Część wyników została również opublikowana w pracy w *Appl. Phys. Lett.*, w której doktorant jest pierwszym autorem. Doktorant uzyskał ponadto grant badawczy PRELUDIUM z Narodowego Centrum Nauki na kontynuowanie badań czterokrotnej anizotropii magnetycznej w warstwach (Ga,Mn)As.

Do najważniejszych wyników rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

1. Pokazanie, że temperatura Curie warstw (Ga,Mn)As maleje monotonicznie ze zmniejszaniem ich grubości poniżej 15 nm i zaproponowanie mechanizmu odpowiedzialnego za ten proces. Autor tłumaczy te wyniki niejednorodnym rozkładem koncentracji dziur w warstwie, która maleje ze zmniejszaniem grubości warstwy. Jego zdaniem, odpowiedzialny za to jest, przede wszystkim, niejednorodny rozkład koncentracji międzywęzłowych atomów manganu Mn_i , które mają charakter podwójnych donorów i efektywnie zmniejszają koncentrację swobodnych dziur. Autor zakłada, że taki ujemny gradient koncentracji międzywęzłowych atomów Mn wytwarza się podczas wzrostu warstwy w wyniku elektrostatycznego odpychania, ruchliwych w temperaturze wzrostu, dodatnich jonów Mn_{II} przez dodatnio naładowane stany powierzchniowe wzrastanej warstwy. Niestety doktorant nie próbował potwierdzić tej hipotezy poprzez niezależny pomiar rozkładu całkowitej koncentracji Mn w warstwie przy użyciu dostępnych w IF PAN metod analizy chemicznej (SIMS lub EDX w transmisyjnym mikroskopie elektronowym) bądź też pomiar koncentracji dziur metodami magneto-transportu.

2. Zaobserwowanie po raz pierwszy zjawiska obrotu o 90° łatwej osi namagnesowania w temperaturze bliskiej temperatury Curie, z kierunku [110] na kierunek [-110], w wyniku zmniejszenia grubości jednej z badanych warstw (Ga,Mn)As.

3. Pokazanie pojawiania się w warstwach (Ga,Mn)As, w miarę zmniejszania ich grubości do bardzo małych wartości, fazy superparamagnetycznej, w której uporządkowanie ferromagnetyczne zachodzi w małych, mezoskopowych obszarach warstwy. Zjawisko to występuje w bardzo cienkich warstwach (Ga,Mn)As o znacznie obniżonej koncentracji dziur i ich niejednorodnym rozkładzie wskutek fluktuacji lokalnej gęstości stanów.

4. Badania wpływu na temperaturę Curie, T_C , procesów wielokrotnego niskotemperaturowego wygrzewania warstwy (Ga,Mn)As w powietrzu, rozdzielonych strawianiem wierzchniej części warstwy w HCl. Procedura ta, po początkowym wzroście T_C , prowadzi jednak do obniżenia T_C po kolejnych krokach przedłużonego wygrzewania. Autor zaproponował mechanizm tłumaczący to zjawisko, polegający na migracji tlenu z powietrza do warstwy (Ga,Mn)As. Brzmi on wiarygodnie, gdyż tlen podstawiając arsen w GaAs daje głębokie centrum defektowe w przerwie wzbronionej, obserwowane jako pułapka elektronowa EL3 w pomiarach DLTS. Defekt ten, ze względu na ujemną energię korelacji Hubbarda, zachowuje się jak głęboki donor w GaAs typu *p* zmniejszając koncentrację swobodnych dziur w warstwie. Autor nie przedstawił jednak żadnych doświadczalnych dowodów na zwiększoną koncentrację tlenu w takich warstwach.

5. Zaobserwowanie po raz pierwszy występowania w jednej z badanych warstw (Ga,Mn)As kubicznej anizotropii magneto-krystalicznej z osiami łatwymi wzdłuż dwóch wzajemnie prostopadłych, planarnych kierunków $\langle 110 \rangle$. Anizotropia taka pojawia się w pewnym zakresie temperatur warstwy, gdy w temperaturach niższych i wyższych warstwa charakteryzuje się powszechnie obserwowaną anizotropią kubiczną z osiami łatwymi wzdłuż planarnych kierunków $\langle 100 \rangle$. Doktorant tłumaczy to zjawisko oscylacyjnym, w funkcji temperatury, zachowaniem stałej anizotropii kubicznej K_C , przyjmującej na przemian wartości dodatnie i ujemne.

Wszystkie zaobserwowane wyniki doktorant z powodzeniem analizuje w ramach modelu Zenera zaproponowanego ponad dekadę temu przez Dietla, Ohno i Matsukurę. Wpisuje się w ten sposób w debatę nt. charakteru stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego oraz struktury pasma walencyjnego w (Ga,Mn)As. Model Zenera, który zakłada występowanie ruchliwych dziur w paśmie walencyjnym GaAs oraz poziom Fermiego położony w tym paśmie i określony przez koncentrację dziur, jest od kilku lat kontestowany w literaturze. Niektóre wyniki eksperymentalne, m. in. badań

optycznych, transportowych oraz tunelowania rezonansowego, interpretowane są w ramach konkurencyjnego modelu, w którym ruchliwe dziury obsadzają wąskie, związane z jonami Mn i położone w przerwie wzbronionej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego GaAs, pasmo domieszkowe, w którym zlokalizowany jest poziom Fermiego. Wyniki uzyskane przez doktoranta stanowią argument za poprawnością modelu Zenera.

W całej pracy autor opiera się niemal wyłącznie na wynikach magnetometrii SQUID. Dodatkowe badania morfologii powierzchni warstw (Ga,Mn)As przy użyciu mikroskopu sił atomowych, AFM, mają na celu jedynie sprawdzenie jednorodności i planarności procesów zmniejszania grubości warstw. Wartość rozprawy na pewno zwiększyłoby zastosowanie dodatkowych technik badawczych (SIMS, TEM, magneto-transport) w celu potwierdzenia przyjętych hipotez czy też zweryfikowania zaproponowanych interpretacji uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Redakcja rozprawy jest przejrzysta i bardzo starannie opracowana pod względem graficznym. Język pracy jest prawidłowy i zrozumiały, miejscami może nawet zbyt swobodny jak na pracę naukową, mimo że nie jest to język ojczysty doktoranta. Zauważyłem tylko nieliczne błędy gramatyczne i „literówki”.

Inne zauważone błędy edytorskie i nieścisłości:

- Wartości stałych anizotropii magnetycznej K_C oraz K_U , podane na rys. 2.11 na str. 22, nie zawierają jednostek.
- Błędnie podana zawartość manganu w warstwach (Ga,Mn)As w podpisie pod rys. 2.15 na str. 31.
- Podpis pod rys. 3.19 na str. 77 odnosi się prawdopodobnie do innej wersji tego samego rysunku.
- Na str. 90, zamiast rys. 3.25, umieszczony jest ponownie rys. 2.11 ze str. 22.
- Praca: Dietl et al. *Phys. Rev. B* (2001), umieszczona jest w Bibliografii trzykrotnie i cytowana jako [27], [54] oraz [118].

Podsumowując uważam, że autor zrealizował zamierzone cele pracy przyczyniając się do znacznego rozszerzenia wiedzy o właściwościach magnetycznych cienkich warstw półprzewodnika ferromagnetycznego (Ga,Mn)As oraz zrozumienia procesów zachodzących podczas ich wzrostu i zmniejszania grubości a także niskotemperaturowego wygrzewania mającego na celu podniesienie ich temperatury Curie. Jednocześnie doktorant wykazał doskonałe opanowanie stosowanej techniki eksperymentalnej oraz zrozumienie badanych zjawisk fizycznych.

Stwierdzam, że recenzowana praca – mimo przedstawionych powyżej mankamentów – spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.