

Warszawa, 27.07.2012

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

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Romanowskiego pt.:  
„Wpływ warunków wygrzewania na strukturę defektową krzemu  
implantowanego jonami manganu”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Przemysława Romanowskiego jest pracą eksperymentalną, poświęconą badaniom i szczegółowej analizie właściwości strukturalnych monokryształów krzemu implantowanego manganem oraz wpływu poimplantacyjnego wygrzewania na te właściwości. Tematyka pracy jest bardzo aktualna i ważna dla technologii nowoczesnych przyrządów półprzewodnikowych, w szczególności w kontekście poszukiwania układów ferromagnetycznych dla zastosowań w elektronice spinowej opartej na krzemie.

Rozprawa liczy 130 stron, zawiera ponad 60 rysunków i wykresów oraz pięć tabel. Jest podzielona na 11 rozdziałów i zakończona spisem literatury. W rozdziale 1, stanowiącym krótkie wprowadzenie do rozprawy, autor zdefiniował cele naukowe przeprowadzonych badań, przedstawił motywację ich podjęcia oraz układ rozprawy. W rozdziale 2 przedstawił przedmiot badań, którym były monokryształy krzemu, otrzymane zarówno metodą Czochralskiego jak i „Floating zone”, poddane implantacji manganem a następnie wygrzewane w czterech różnych temperaturach (aż do 1000°C) pod ciśnieniem atmosferycznym lub wysokim ciśnieniem hydrostatycznym ok. 1 GPa. Procesy implantacji wykonane zostały w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, natomiast poimplantacyjne wygrzewania przeprowadzone były w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie.

Zasadniczą część rozprawy stanowią rozdziały 3 do 10 poświęcone opisowi i szczegółowej analizie wyników eksperymentalnych uzyskanych przy użyciu różnych metod badawczych zastosowanych do badań różnych aspektów struktury defektowej wytworzonej w kryształach krzemu w wyniku implantacji oraz jej ewolucji podczas procesów wygrzewania. Rozdział 11 obejmuje podsumowanie najważniejszych wyników oraz wnioski nt. dalszych badań. Rozprawa zakończona jest obszerną bibliografią obejmującą 117 pozycji oraz spisem publikacji z udziałem autora rozprawy.

Część wyników przedstawionych w rozprawie została już opublikowana w sześciu publikacjach naukowych z udziałem doktoranta. Doktorant jest również współautorem 25 innych publikacji naukowych, już opublikowanych, oraz dwóch publikacji przyjętych do druku. Stanowi to w sumie imponującą – biorąc pod uwagę krótki staż naukowy doktoranta – liczbę 33 publikacji. Jednak tylko w jednej z nich doktorant jest pierwszym autorem.

Dużą zaletą rozprawy doktorskiej jest zastosowanie przez autora całego szeregu komplementarnych technik pomiarowych, użytych w celu wszechstronnej charakteryzacji struktury defektowej w badanych kryształach oraz analizy jej ewolucji podczas procesów wygrzewania. Podstawę stanowią różne techniki badawcze wykorzystujące zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, uzyskiwanego zarówno przy użyciu konwencjonalnej lampy rentgenowskiej jak i z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (te pomiary przeprowadzono w laboratorium HASYLAB w Hamburgu). Rezultaty uzyskane tymi technikami uzupełnione zostały o wyniki otrzymane innymi technikami pomiarowymi dostępnymi w Instytucie Fizyki PAN. Profile głębokościowe rozkładów koncentracji manganu w badanych kryształach Si:Mn otrzymano techniką spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS). Metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) badano przekroje poprzeczne przez obszar implantowany kryształów Si:Mn. Właściwości magnetyczne próbek krzemu implantowanego manganem badano przy użyciu magnetometru SQUID. Doktorant wykorzystał ponadto uzyskane w innej grupie badawczej IF PAN i już opublikowane wyniki badań tych samych kryształów Si:Mn otrzymane technikami rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej: XANES i EXAFS.

Kolejność poszczególnych rozdziałów rozprawy, opisujących wyniki eksperymentalne i ich analizę, wydaje się być nieco chaotyczna i przypadkowa. Rozdziały poświęcone результатам uzyskanym technikami rentgenowskimi (3, 5, 7, 8 oraz 10) rozdzielone są wynikami uzyskanymi innymi technikami (rozdziały: 4 (SIMS), 6 (TEM) oraz 9 (magnetometria SQUID)). Na dodatek, podstawy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego autor przedstawia dopiero w rozdziale 5. Można jednak doszukać się logiki w tak przedstawionym układzie rozprawy. Pozwala ona odtworzyć przebieg rozumowania autora i budowania z poszczególnych wyników cząstkowych końcowych wniosków dotyczących struktury defektowej wytworzonej w kryształach krzemu implantowanego manganem i zrozumienia procesów zachodzących podczas ich wygrzewania.

Do najważniejszych wyników naukowych rozprawy należy zaliczyć identyfikację, przy użyciu dyfrakcji promieniowania synchrotronowego w geometrii poślizgowej, wydzielenia fazy  $Mn_4Si_7$  powstałych w procesach

poimplantacyjnego wygrzewania kryształów Si:Mn. Zasadnicze znaczenie dla weryfikacji interpretacji wyników pomiarów dyfrakcyjnych mają wyniki badań transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wytrącenia są wyraźnie widoczne na zdjęciach TEM i powinny być poddane szczegółowej analizie krystalograficznej. Dlatego pewien niedosyt budzą dość ogólnikowe stwierdzenia typu: „...odległości międzypłaszczyznowe z dobrą dokładnością odpowiadają związkowi  $Mn_4Si_7$ ” (str. 82). Badania TEM pozwoliły również zweryfikować wnioski wyciągnięte z interpretacji wyników pomiarów rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego nt. rodzaju defektów odpowiedzialnych za kształt węzłów sieci odwrotnej w kryształach Si:Mn wygrzewanych w temperaturach powyżej 800°C.

Autorowi rozprawy nie udało się jednoznacznie zidentyfikować źródła uporządkowania ferromagnetycznego ujawnionego w pomiarach przy użyciu magnetometru SQUID w kryształach Si:Mn wygrzewanych w stosunkowo niskich temperaturach ok. 600°C. Natomiast porównanie wyników dyfrakcji rentgenowskiej, TEM oraz SQUID sugeruje, że za obserwowany słaby ferromagnetyzm odpowiedzialne mogą być zerwane wiązania chemiczne na granicy wydzielenia/matryca krzemowa. Taka interpretacja jest również zgodna z przytoczonymi wynikami magnetycznego dichroizmu kołowego, które pokazują, że atomy manganu nie są źródłem ferromagnetyzmu w badanych kryształach Si:Mn.

Redakcja rozprawy jest przejrzysta i starannie opracowana pod względem graficznym. Napisana jest ona poprawnym stylistycznie i zrozumiałym językiem. Do niezręcznych sformułowań należy używane wielokrotnie słowo „wakancja” (a także „wakacyjny”, np. na str. 17) na określenie prostego defektu punktowego sieci krystalicznej, którego prawidłowa polska nazwa brzmi: wakans (ostatecznie: wakansja) lub luka.

Inne zauważone błędy edytorskie i nieścisłości:

- Cytowana na str. 13 praca [4] to raczej praca [41] lub [42].
- Cytowane w rozdz. 4 publikacje (od [1] do [10]) nie odpowiadają pozycjom przedstawionym w spisie literatury. Są to zapewne publikacje z przedziału: [57] do [64], ale tych jest tylko 8.
- W pracy [25] powtórzone jest nazwisko jednego z autorów.
- Cytowany na str. 41 rys. 3.4 w rzeczywistości jest oznaczony jako rys. 4.3.
- Cytowany na str. 51 rys. 4.1 w rzeczywistości jest oznaczony jako rys. 5.1.
- Str. 72: zamiast:  $T_A = 340$  K, powinno być:  $T_A = 610$  K.
- Str. 86: zamiast: „możności”, powinno być: „możliwości”.
- Str. 99, 9 wiersz od dołu: oznaczenia (a) i (b) krzywych z rys. 8.5 są zamienione.

- Str. 108, 5 wiersz od góry: zamiast: „w temperaturze azotu”, powinno być: „w atmosferze azotu”.
- Str. 109, ostatni wiersz: niezrozumiałe jest stwierdzenie o „redukcji koncentracji powierzchni...”.

Podsumowując uważam, że autor zrealizował zamierzone cele pracy przyczyniając się do lepszego poznania struktury defektowej w implantowanych manganem kryształach krzemu oraz zrozumienia procesów zachodzących podczas ich wygrzewania. Pokazał jednocześnie przydatność technik dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego do badania tego typu procesów. Uzyskane przez niego rezultaty będą miały znaczenie w dalszych poszukiwaniach metod otrzymywania silnego ferromagnetyzmu w krzemie, pożądanego dla konstrukcji nowoczesnych układów dla spintroniki półprzewodnikowej. Ponadto doktorant wykazał zarówno doskonałe opanowanie stosowanych technik eksperymentalnych jak i głębokie zrozumienie badanych zjawisk fizycznych.

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

Thunf