

Andrzej Burian
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Uniwersytet Śląski

Chorzów, dnia 30 maja 2019 roku

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Pavlo Konstantynova
„Określenie zmian lokalnej struktury w warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wokół atomów Mn
zachodzących przy wygrzewaniu w zakresie 250-450° C”

Głównym celem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej mgr. Pavlo Konstantynova jest określenie struktury warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ otrzymanych metodą epitaksjalnego osadzania z wiązek molekularnych (MBE) w niskich temperaturach oraz jej przebudowy w procesie wygrzewania do temperatury 450° C. Materiał ten jest zaliczany do grupy magnetycznych półprzewodników i charakteryzuje się właściwościami, sugerującymi jego zastosowania w spintronice. Z tego punktu widzenia podjęta tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna, zarówno w aspekcie badań podstawowych jak również potencjalnych zastosowań. Precyzyjne określenie pozycji Mn w badanych warstwach ma istotne znaczenie dla wyjaśnienia wpływu magnetycznego jonu na właściwości tego materiału, takich jak temperatura Curie, typ i stopień uporządkowania magnetycznego czy struktura elektronowa. Jest to zadanie trudne, ze względu na stosunkowo słabą rozpuszczalność Mn w półprzewodniku GaAs. Dlatego w recenzowanej pracy przyjęto rozwiązanie polegające na otrzymywaniu warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ metodą MBE w niskich temperaturach. Taka procedura powinna zapobiec wytrącaniu się faz krystalicznych związków MnAs czy GaMn₃. Z drugiej strony niskotemperaturowe osadzanie warstw może skutkować tworzeniem się defektów punktowych, takich jak wakanse lub defekty antypodstawieniowe. Aby dokładnie przeanalizować wpływ wymienionych powyżej czynników na strukturę i właściwości warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ w pracy zaproponowano zastosowanie metody analizy subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji (EXAFS).

Recenzowana praca zawiera 119 stron tekstu i jest podzielona na sześć rozdziałów. We wstępie został przedstawiony dotychczasowy stan wiedzy na temat otrzymywania i

właściwości warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ oraz sprecyzowany cel pracy i sposób jego realizacji. Kolejne rozdziały, drugi, trzeci i czwarty, dotyczą podstaw teoretycznych stosowanych metod badawczych: EXAFS, klasycznej dynamiki molekularnej (MD), spektroskopii dyspersyjnej promieniowania rentgenowskiego (EDX), spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS), wysokorozdzielczej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), nadprzewodnikowa interferencja kwantowa (SQUID), spektroskopia wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS), emisja rentgenowska wzbudzona przez cząstki (PIXE) i osadzanie warstw z wiązek molekularnych. Zastosowanie wymienionych metod badawczych pozwoliło na dogłębne scharakteryzowanie badanego materiału i umożliwiło interpretację wyników EXAFS. Część pracy dotycząca pomiarów widm EXAFS oraz ich interpretacja stanowi istotę rozprawy doktorskiej mgr. Pavlo Konstantynova.

Rozdział piąty rozpoczyna się od szczegółowego przedstawienia procesu otrzymywania warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ oraz przygotowaniu próbek do dalszych pomiarów. Wstępna jakościowa analiza widm subtelnej struktury blisko krawędziowej absorpcji rentgenowskiej (XANES) dla krawędzi Mn pozwoliła na podzielenie otrzymanych próbek na dwie grupy. Do pierwszej zaliczono warstwy bezpośrednio po osadzeniu i wygrzewane w temperaturze 250°C , a do drugiej wygrzewane w temperaturach 350°C i 450°C . Próbkę pierwszej grupy charakteryzują się jednorodnym rozkładem Mn w matrycy GaAs i wartościowością Mn^{+2} . To sugeruje, że atomu Mn podstawiają pozycje Ga w sieci GaAs. Natomiast druga grupa charakteryzuje się niejednorodnym rozkładem Mn i wartościowościami Mn^{+2} i Mn^{+3} . Te wnioski są zgodne z wynikami wyznaczonych transformat Fouriera widm EXAFS. Wygrzewanie warstw w temperaturze 250°C nie prowadzi do istotnych zmian amplitudy pierwszego maksimum transformaty Fouriera, natomiast dla wyższych temperatur widoczne jest wyraźne jej zmniejszenie. Autor tłumaczy taki efekt tworzeniem się wytrąceń Mn lub faz zawierających Mn oraz zwiększeniem czynnika Debye-Wallera w wyniku większego stopnia zdefektowania struktury. Wcześniej, w podrozdziale 2.6. zasugerowano, że zastosowanie typowej metody analizy widm EXAFS dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach, przy założeniu lokowania się atomów Mn w pozycjach Ga, jest nieskuteczne ze względu na stosunkowo duży współczynnik rozbieżności. Autor nie przedstawił jednak wyników obliczeń w postaci odpowiednich wykresów. Ich zamieszczenie znacznie ułatwiłoby lekturę dalszych części pracy i umożliwiłoby lepszą ocenę przedstawionych wyników.

Ilościowa analiza widm została przeprowadzona przy zastosowaniu klasycznej metody dynamiki molekularnej. Symulacje przeprowadzono dla sześcienniej komórki zawierającej 512 atomów przy założeniu periodycznych warunków brzegowych i przy użyciu potencjału

Universal Force-Field w temperaturze 90 K, takiej w jakiej przeprowadzone były pomiary. W pierwszym etapie obliczeń startowy model struktury doprowadzono do stanu równowagi w ciągu 20 ps z krokiem czasowym 0.2 fs. W kolejnym kroku zebrano 2500 konfiguracji wygenerowanych w okresie czasu 10 ps. Następnie dla każdej konfiguracji przeprowadzono obliczenia funkcji $\chi(k)$ przy użyciu programu FEEF8, uśredniono po całym zespole konfiguracji i porównano z wynikiem doświadczalnym. Takie podejście ma dużą zaletę w porównaniu z klasyczną metodą analizy wyników EXAFS, ponieważ nie wymaga udokładniania żadnych parametrów struktury. Dodatkowo wygenerowane modele mają zoptymalizowaną geometrię. Tego typu procedura zaczyna być coraz częściej stosowana, mimo tego, że wymaga znacznie dłuższych obliczeń. Jej zastosowanie uważam za najbardziej wartościowy element recenzowanej pracy.

Wstępna, jakościowa analiza widm EXAFS sugeruje, że lokalna struktura wokół Mn dla warstw bezpośrednio po otrzymaniu i wygrzewanych w temperaturze 250° C jest podobna. Analiza wykorzystująca dynamikę molekularną pozwoliła na oszacowania stopnia obsadzenia Mn w pozycjach Ga (Mn_{Ga}) na około 90% i w pozycjach międzywęzłowych (Mn_I) na około 10%. Ponadto lepszą zgodność z danymi doświadczalnymi otrzymano wprowadzając do modeli struktury luki galowe. Natomiast nie sprecyzowano w jakim stopniu lepszą. W pracy przedstawiono jedynie porównania funkcji teoretycznych i doświadczalnych dla końcowych modeli. Zgodność funkcji $k\chi(k)$ i ich transformat Fouriera obliczonych dla tych modeli struktury z odpowiednimi funkcjami doświadczalnymi jest dobra, lecz pokazanie wykresów dla modeli, w których założono jedynie podstawienie Mn w pozycjach Ga i Mn_I pozwoliłoby na lepszą ocenę celowości generowania modeli o bardziej złożonej strukturze. Ponadto zestawienie parametrów modeli i czynników rozbieżności znacznie ułatwiłoby lekturę tekstu.

Dla wyższych temperatur wygrzewania zaobserwowano wyraźnie niższe amplitudy funkcji rozkładu radialnego i w celu wytłumaczenia takich efektów zrezygnowano z założenia o jednorodnym rozkładzie Mn w sieci GaAs. Na podstawie wcześniejszych rozważań teoretycznych dotyczących właściwości magnetycznych i elektrycznych układu (Ga,Mn)As zaproponowano modele struktury, w których z atomy Mn podstawione w pozycjach Ga tworzą klastry łączące się za pośrednictwem atomów As w formie pojedynczych atomów Mn, dimerów lub trymerów. Jednak, zdaniem Autora, takie modele nie są zgodne z wynikami EXAFS. Próby polegające na generowaniu modeli zakładających kompleksowanie podstawieniowego Mn_{Ga} i obsadzanie luk tetraedrycznych przez atomy Mn również nie zapewniają zgodności z danymi doświadczalnymi EXAFS. Zadawalającą zgodność z danymi EXAFS osiągnięto zakładając obsadzanie luk oktaedrycznych przez atomy Mn oraz obecność małych klastrów Mn o

strukturze niewspółmiernej z GaAs. Tak wygenerowane modele przy zastosowaniu metody dynamiki molekularnej odtwarzają poprawnie zarejestrowane widma EXAFS i wyznaczone funkcje rozkładu radialnego dla próbek wygrzewanych w temperaturach 350° C i 450° C. Doktorant przeanalizował około 300 modeli, z których tylko dwa okazały się zgodne z danymi doświadczalnymi.

Wyniki badań warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ metodą EXAFS oraz metodami uzupełniającymi stanowią wewnętrznie spójny układ i pozwalają wyjaśnić ich właściwości, istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tego materiału. Moim zdaniem to jest główne osiągnięcie recenzowanej pracy. Pewien niedosyt budzi strona redakcyjna pracy. W tytule podano, że praca dotyczy warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$, co sugeruje badania próbek o różnej zawartości Mn. Natomiast pomiary i analizę danych doświadczalnych zostały przeprowadzone dla jednego składu. Jak sugerowałem powyżej, przedstawienie porównań obliczenia funkcji EXAFS oraz rozkładu radialnego atomów dla modeli, które zdaniem Autora nie są optymalne oraz podanie współczynników rozbieżności pozwoliłoby na bardziej przekonujące uzasadnienie poprawności i celowości zastosowanych procedur modelowania struktur w aspekcie zgodności wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi. Takie rozszerzenie części pracy dotyczące jej meritum, mogłoby być zrealizowane kosztem bardziej syntetycznego przedstawienia zastosowanych dodatkowo metod badawczych. Sporo niezręczności językowych można Doktorantowi wybaczyć.

W podsumowaniu stwierdzam, że mimo pewnych niedociągnięć redakcyjnych praca doktorska mgr. Pavlo Konstantynowa spełnia wymagania stawiane przez ustawę o stopniach i tytule naukowym i wobec powyższego wnioskuje o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

ABurian