

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

Katowice, 14.06.2019 r.

Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Pavlo Konstantynova
pod tytułem:

**„Określenie zmian lokalnej struktury w warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wokół
atomów Mn zachodzących przy wygrzewaniu termicznym
w zakresie 25-450°C ”**

Rozprawa doktorska Pavlo Konstantynova poświęcona jest badaniu materiałów półprzewodnikowych znanych i badanych od kilku dekad. Właściwości półprzewodnikowe i ferromagnetyczne wynikające z nietypowego rodzaju oddziaływań magnetycznych przyczyniły się od ogromnego zainteresowania potrójnym roztworem stałym $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Ciekawe jest, że ciągle jeszcze w tych materiałach jest sporo zagadnień wymagających wyjaśnienia i zastosowania nowych metod badawczych. To jest właśnie przypadek rozprawy doktorskiej Pavlo Konstantynova. Materiał badawczy jest znany od lat, metody badawcze nie są w sumie nowe, ale ich kombinacja dała ciekawe efekty i wyniki warte rozprawy doktorskiej.

Praca powstała w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, który jest wiodącym, nie tylko w Polsce, ośrodkiem badania półprzewodników magnetycznych. Uzyskanie próbek i część badań wykonano w dobrych ośrodkach zagranicznych. Ta współpraca z pewnością ułatwiła Doktorantowi realizację założeń rozprawy. Do założeń tych, albo celu nie jest łatwo dotrzeć – trzeba przeczytać cały rozdział – kilkanaście stron, gdzie pod koniec można znaleźć jasno sformułowany cel pracy – „sprawdzenie efektywności użycia połączenia spektroskopii absorpcji rentgenowskiej z obliczeniami dynamiki molekularnej...”. Wstęp jest dobrze napisany i zawiera dość szczegółowy, a przy tym dobrze wyselekcjonowany opis stanu wiedzy na temat związków $Ga_{1-x}Mn_xAs$.

Rozdziały od 2-4 stanowią opis zjawisk fizycznych związanych z badaniami prowadzonymi w ramach rozprawy połączone z przedstawieniem technik badawczych. Dość szczegółowo został opisany EXAFS, co jest zrozumiałe, jako że jest to główna metoda badawcza pracy. Doktorant pokazał też na czym polega metoda symulacji zachowania zależnego od czasu dla układu molekuł (MD) oraz sposób implementacji wyników uzyskanych metodą MD do symulacji widm teoretycznych EXAFS.

Na stronie 75 rozprawy zaczyna się przedstawienie wyników badań począwszy od opisu technologii uzyskiwania próbek. Przyznam, że zaskoczony zostałem objętością tej zasadniczej części każdej rozprawy doktorskiej – tutaj jest to zaledwie 30 stron. Opis wyników badań i ich dyskusja jest bardzo skondensowana, częściowo kosztem często zbyt małych rysunków pokazujących wyniki badań eksperymentalnych. Trzeba przyznać, że Doktorant w sumie dobrze się uporał z tą częścią rozprawy. Można by mieć zastrzeżenia do stosunkowo niewielkiej ilości próbek, które zostały przebadane. Jednak biorąc pod uwagę ilość użytych technik badawczych oraz pamiętając o głównym celu czyli sprawdzeniu jak obliczenia dynamiki molekularnej wpływają na analizę widm EXAFS, można uznać, że materiał badawczy jest wystarczający do doktoratu.

Próbki badane w pracy zostały wykonane metodą MBE w laboratorium prof. Sadowskiego w Lund. Uzyskano je w ciekawy sposób typu „lift-off”. Mam jednak pewną wątpliwość co do opisu metody przedstawionego na stronie 78. Wspomina się tam o dodatkowej warstwie buforowej z GaAs (150 nm) pomiędzy warstwą AlAs i właściwą $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Na rysunku 5.1.2 nie ma tej warstwy, podobnie nie wspomina się o niej w późniejszych opisach badań. Proszę o wyjaśnienie tej wątpliwości. Taka warstwa mogłaby mieć wpływ na wyniki różnych badań.

W opisach wyników pojawiają się trochę różne ilości atomowe Mn – na rys. 5.2.2 to 2,7%, na rys. 5.2.1 to 2,45 % i wreszcie na rys. 5.2.3 - 2,43%. Proszę o wyjaśnienie czy chodzi o te same próbki i różne metody wyznaczania składu. Nie znalazłem też informacji czy wszystkie wyniki zostały uzyskane dla tej samej grupy próbek i jak duża ona była. Istotne jest czy różne temperatury wygrzewania dotyczyły tej samej próbki. Na stronie 89 jest wspomniana grubość warstw 500 nm. Czy dotyczy to wszystkich badanych próbek? Jest to istotne, gdyż wspomniany jest efekt grubości próbek na efekty wygrzewania. Wspomniana jest też powierzchniowa amorficzna warstwa As, której nie usuwało całkowicie wygrzewanie do 250°C. Czy wyższe temperatury usuwały warstwę? W opisie metody uzyskiwania próbek nie wspomniano o tej warstwie.

Dla badanych próbek wyróżniono dwie grupy – nie wygrzewanych i wygrzewanych do temperatury 250°C oraz w temperaturach 350 i 450°C. To logiczny podział biorąc pod uwagę bardzo duże różnice pomiędzy właściwościami $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wygrzewanymi w tych temperaturach, zwłaszcza we właściwościach magnetycznych.

Otrzymane wyniki badań eksperymentalnych oraz symulacji MD-EXAFS wraz z teorią rozprożeń wielokrotnych stanowią najciekawszą część rozprawy. Zamodelowano wiele modeli kompleksów podstawieniowych i międzywęzłowych Mn, które są bardzo istotne dla zrozumienia procesów reorganizacji tego pierwiastka w sieci co w konsekwencji wpływa na właściwości magnetyczne. Dobra zgodność z eksperymentalnymi widmami EXAFS świadczy o celowości

wyboru techniki modelowania. Pozwoliło to na wyciągnięcie wniosków dotyczących położenia atomów Mn w strukturze $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Dla temperatur wygrzewania do $250^{\circ}C$ wyniki są zgodne z wcześniejszymi danymi literaturowymi i dobrze wyjaśniają istnienie ferromagnetyzmu. Dla wyższych temperatur uzyskano informację o efekcie dyfuzji Mn i pojawieniu się tych atomów w pozycjach międzywęzłowych w otoczeniu ośmiościennym, co dobrze koreluje z brakiem fazy ferromagnetycznej. Podobnie wzrost ilości klastrów w tym położeniu można powiązać z fazą superparamagnetyczną. Ciekawe wyniki, potwierdzające zmiany struktury lokalnej uzyskane z badań EXAFS uzyskano przy użyciu metod spektroskopii wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS/c) oraz spektroskopii emisyjnej promieniowania rentgenowskiego indukowanego cząsteczkami (PIXE/c). Dla obydwu metod wykorzystano zjawisko kanałowania jonów w sieci krystalicznej.

Można więc uznać, że cel pracy został osiągnięty i wyniki wnoszą wkład do wiedzy o procesach dyfuzji i lokalnej strukturze w ważnym materiale z punktu widzenia rozwoju elektroniki czy spintroniki.

Praca została zredagowana dość starannie, chociaż Doktorant nie ustrzegł się błędów. Część uwag została sformułowana powyżej. Niektóre rysunki są zbyt małe i stąd mało czytelne. Dotyczy to zwłaszcza rysunków pokazujących wyniki RBS i PIXE.

W pracy używane są kropki jako przecinek dziesiętny co jest niezgodne z polskimi regułami.

Na stronie 12 jest błędny wzór związków – powinno być $A^{III}B^V$ a nie A_3B_5 .

Na stronie 16 - brak spacji i kropki.

Na stronie 21 „kilka” zamiast „kilku”.

Na stronie 39 jest mowa o „cienkiej” strukturze.

Na stronie 47 wspomniane jest „jednoelektrodowe” rozpraszanie (?).

Na stronie 49 jest odwołanie do niewłaściwego numeru rysunku.

Na stronie 83 podane są wyniki magnetyczne – brakuje informacji jak wyznaczano T_C .

Na stronie 92 jest „... podstawiniowych...”

Na stronie 105 jest spory fragment o badaniach magnetycznych, które były już wcześniej w pracy opisane.

Na stronie 107 – podwójny przecinek.

Zawarte w mojej recenzji uwagi nie zmniejszają mojej pozytywnej oceny rozprawy.

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

