

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

Katowice, 25.09.2006 r.

## Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Iwony Kowalik

pod tytułem:

### **„Stany 3d w strukturze elektronowej powierzchni GaN modyfikowanej warstwami zawierającymi metale przejściowe”**

Rozprawa doktorska mgr Iwony Kowalik jest poświęcona materiałom o bardzo dużym znaczeniu w zastosowaniach optoelektronicznych. GaN i podobne związki na bazie azotków grupy III stanowią podstawę już pracujących urządzeń a także obszar intensywnych badań, wśród których na pewno oddziaływanie powierzchni z osadzonymi warstwami różnych metali i związków ma podstawowe znaczenie.

Celem rozprawy Doktorantki, jasno sformułowanym we wstępie było zbadanie struktury elektronowej układów TM/GaN i rozpoznanie reakcji zachodzących w obszarze przejściowym na styku podłoża GaN i osadzanego metalu lub związku. Wybór pierwiastków metali przejściowych, dobrze uzasadniony w pracy mgr Kowalik, to Mn, Ti i Co, dodatkowo zbadano także efekt osadzania związku MnAs. Po przeczytaniu liczącej 129 stron rozprawy można stwierdzić, że założony cel pracy został osiągnięty.

Rozprawa Iwony Kowalik składa się z 6 rozdziałów, jeden z nich to ciekawie napisany wstęp a ostatni to zwięzłe podsumowanie. Kilkadziesiąt rysunków i schematów ułatwia zapoznanie się z wynikami. Są one przejrzyste i dobrze opisane, może trochę więcej omówienia wymagałyby rysunki i wyniki z mikroskopii sił atomowych (AFM). Praca zawiera 152 pozycje literaturowe, w tym najnowsze prace w dziedzinie z nią związanej. Warto wspomnieć, że publikacje, których Doktorantka jest współautorem wpisują się w zbiór najciekawszych prac dotyczących badania struktury elektronowej GaN i warstw na nim osadzanych. Publikacje te oraz liczne komunikaty na konferencjach świadczą o wysokim poziomie naukowym grupy badawczej, w ramach której praca powstawała i dużej aktywności naukowej Doktorantki. Większość wyników została uzyskana w zagranicznych ośrodkach synchrotronowych, we współpracy z kilkoma ośrodkami naukowymi.

W opisie technik badawczych dominuje spektroskopia fotoelektronów, która była podstawową techniką stosowaną w pracy. Dość dokładnie została omówiona metoda analizy

struktury pasmowej metodą fotoemisji rozdzielczej kątowno. W tej części pracy zauważyłem brak zapisu wektorowego w równaniu na wektor falowy wyemitowanego fotoelektronu (str. 22, poniżej wzoru (2.11)). Pod koniec strony 22 znalazło się nieścisłe sformułowanie, że struktur satelitarnych w widmach fotoemisyjnych „nie można wytłumaczyć w ramach analizy obejmującej jeden jon”. Jest to zbyt ogólne stwierdzenie, gdyż szereg efektów tego typu tłumaczy się np. oddziaływaniem wymiennym czy inter-konfiguracyjnym w obrębie jednego atomu czy jonu. Świadczą o tym np. wyniki fotoemisji z wiązek atomowych. Można mieć pewne zastrzeżenia do paragrafu na str. 23 dotyczącego relaksacji i ekranowania, gdzie znalazło się stwierdzenie, że „podczas procesu relaksacji mogą także nastąpić takie wzbudzenia jak fonony, plazmony lub przejścia międzypasmowe, które zmniejszają energię relaksacji przekazaną fotoelektronowi”. Energia relaksacji jest raczej rozumiana jako różnica pomiędzy energią stanu końcowego fotoemisji a energią konkretnego stanu elektronowego w stanie podstawowym - energią wiązania danego orbitala. Trzeba jednak przyznać, że w literaturze jest trochę zamieszania związanego z pojęciem relaksacji.

Mgr Iwona Kowalik przedstawiła w zwięzły sposób efekt fotoemisji rezonansowej (str.25-27). Do pełnego opisu tego ciekawego zjawiska brakuje jednak równania wskazującego na ten sam stan końcowy osiągany w następstwie wewnątrzjonowego wzbudzenia i fotoemisji bezpośredniej.

Rozdział 3 został poświęcony właściwościom krystalicznego azotku galu a zwłaszcza wynikom badania jego struktury elektronowej metodą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. Są to bardzo ciekawe wyniki określające strukturę pasmową GaN i korelujące z wynikami obliczeń. Jak wynika ze wstępu i podsumowania autorka rozprawy nie zaliczyła tych wyników do jej doktoratu, chociaż warto zwrócić uwagę, że jest współautorem głównej publikacji zawierającej wspomniane rezultaty. Wyniki tych badań pozwoliły na lepsze zrozumienie efektów nakładania warstw metali przejściowych na tym podłożu, m.in. dzięki zbadaniu wpływu dodatkowej warstwy Ga osadzonej na powierzchni (000 $\bar{1}$ ) GaN.

Pozostałe rozdziały pracy zawierają szczegółowy opis otrzymywania i wyników badań warstw Mn, Ti, Co i MnAs. Warstwy zostały uzyskane na monokrystalicznym, dobrze scharakteryzowanym podłożu metodą MBE w warunkach ultra-wysokiej próżni.

Podczas lektury części pracy dotyczącej osadzania warstw metodą MBE rodzi się pytanie co decydowało o temperaturze wygrzewania i/lub osadzania warstw. Pojawiają się temperatury w zakresie 100-500° C i nie w każdym przypadku jest podane uzasadnienie ich wyboru. Różne temperatury i czasy wygrzewania dla Mn, Ti i Co utrudniają trochę bezpośrednie porównanie skutków osadzania warstw. Wydaje się, że informacja o poziomie próżni i ewentualnie składzie gazów resztkowych mogłaby ułatwić rozpoznanie niektórych składowych widm fotoemisyjnych. Dla pełnego zrozumienia procesów na interfejsach metal przejściowy - GaN warto rozważyć

wpływ ewentualnych zanieczyszczeń tlenem, węglem czy wodorem, mimo, że ten ostatni nie jest bezpośrednio wykrywalny przy użyciu spektroskopii fotoelektronów. Widmo SIMS dla warstwy z Co wskazuje na dość znaczną obecność tlenku kobaltu chociaż trzeba przyznać, że pomiary te zostały wykonane *ex-situ*. Jednakże nawet w warunkach ultra-wysokiej próżni możliwe jest stopniowe wbudowanie jednego lub więcej reaktywnych pierwiastków w strukturę metalu przejściowego lub jego związków.

W celu uzyskania informacji o strukturze elektronowej osadzonej warstwy i modyfikacji podłoża autorka zastosowała technikę odejmowania widm otrzymanych dla energii fotonów odpowiadających maksimum i minimum krzywych Fano dla odpowiednich rezonansów. Istotne informacje zostały również otrzymane przez odjęcie udziału podłoża GaN w widmach. Uzyskano dzięki temu wkład elektronów 3d metalu przejściowego do pasma walencyjnego oraz, poprzez porównanie warstw o różnej grubości, informacje o reakcjach chemicznych na podłożu i modyfikacji struktury elektronowej osadzanego materiału. Bardzo ciekawe są zwłaszcza wnioski dotyczące warstwy Mn/GaN, gdzie udało się uzyskać informacje o stopniu hybrydyzacji elektronów *d* Mn i elektronów *p* N. Analiza widm rezonansowej spektroskopii fotoelektronów pokazuje, że mgr Iwona Kowalik znakomicie opanowała tę technikę i potrafi wyciągać wnioski dotyczące struktury elektronowej i reakcji chemicznych w obszarze interfejsów. Obserwacja zestawu widm rezonansowych dla układu Mn/GaN pozwala zauważyć dość zaskakujące zachowanie natężenia linii Ga 3d przy zmianie energii fotonów. Występowanie minimum tego natężenia dla energii odpowiadającej maksimum fotoabsorpcji Mn 3p-3d może być związane z efektami zmiany parametrów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla energii fotonów w pobliżu maksimum rezonansu. Podobny efekt pozwolił zrozumieć zjawisko, jak się okazało, pozornego wieloatomowego wzmocnienia fotoemisji (MARPE).

Mimo częściowo negatywnego wyniku poszukiwania specyficznych stanów Mn opisanych wcześniej w pomiarach optycznych uważam wyniki badania warstw Mn/GaN za bardzo ciekawe.

Podobna procedura analizy widm została zastosowana dla warstw Ti i Co. Dla tych metali stwierdzono różne zachowanie, wytłumaczone przy użyciu znanych potencjałów termodynamicznych związków chemicznych tworzących się w obszarze interfejsów. Na pewno z dużym zainteresowaniem środowiska naukowego spotka się, czy może już się spotkała część pracy dotycząca osadzania MnAs. Połączenie szerokopasmowego półprzewodnika i materiału ferromagnetycznego może być bardzo interesującym zestawem dla nadchodzącej spintroniki.

Wybór różnych sposobów zapoczątkowania osadzania MnAs okazał się bardzo trafny, gdyż stosunkowo niewielka zmiana warunków doprowadziła do wytworzenia warstw o znacząco różnej strukturze elektronowej i różnych własnościach magnetycznych. Szkoda, że nie udało się uzyskać wartości temperatury Curie dla warstwy otrzymanej w trybie otrzymywania określonym

jako E1, czyli prowadzącym do kropek MnAs o strukturze blendy cynkowej. Materiał ten jest z pewnością wart dalszych, wszechstronnych badań.

Wyniki uzyskane przez Doktorantkę mają charakter nowatorski. Mgr Kowalik zastosowała najnowsze techniki do uzyskania cienkich warstw i zbadania ich struktury elektronowej. 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 bardzo wysokiej oceny.

Praca jest zredagowana starannie, w czasie lektury dostrzegłem jedynie nieliczne błędy i nieścisłe sformułowania. Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie je wymienić:

Str. 29, l. 3, powinno być „...pożądana...”

Str. 43, l. 2, powinno być „...doświadczalne...”

Str. 44, l. 28, nieszczęśliwe sformułowanie „Porównując....., wówczas widać...”

Str. 67, l. 24, nieszczęśliwe sformułowanie „...rozuporządkowanie...”

Str. 117, l.20, powinno być „...osadzanych...”

Str. 119, l. 2, powinno być „Układ...”

Stwierdzam, że rozprawa mgr Iwony Kowalik spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr Iwony Kowalik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuję również o wyróżnienie pracy.

J. Dodek