

prof. dr hab. Maria Kamińska
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olega Proselkova
pt. „Magnetism of Ultrathin layers of (Ga,Mn)As”**

Rozprawa doktorska Pana mgr Olega Proselkova pt. „Magnetism of ultrathin layers of (Ga,Mn)As” dotyczy szczegółowych badań właściwości magnetycznych cienkich warstw (Ga,Mn)As w zależności od grubości warstwy.

Autor rozprawy w kilku jej miejscach znakomicie uzasadnia potrzebę podjęcia takich badań. Badany przez Niego materiał GaMnAs należy do szerokiej klasy tzw. rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, zwanych czasem półprzewodnikami półmagnetycznymi. Obecny front studiów i propozycji zastosowań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych dotyczy urządzeń z wykorzystaniem bardzo cienkich warstw i dokładne poznanie właściwości cienkich warstw jest niesłychanie ważne, potrzebne i aktualne. I ta motywacja jest rzeczywiście zasadna. Co więcej, (Ga,Mn)As jest uważany za podstawowy materiał wzorcowy dla modelowania i zrozumienia właściwości materiałów wykazujących długozasięgowe uporządkowanie magnetyczne i możliwość zastosowania w spintronice. Jest to związane ze stosunkowo dobrze dopracowaną technologią otrzymywania rozcieńczonego półprzewodnika magnetycznego GaMnAs, posiadającego rekordową dla związków półprzewodnikowych temperaturę Curie, dochodzącą do 200K. Podwaliny technologii i badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych kładzione były w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku. Tematyka półprzewodników półmagnetycznych należy do polskich specjalności naukowych – polskie grupy badawcze mają duży wkład zarówno do technologii, jak i badań tej klasy materiałów i bardzo aktywnie uczestniczą w tych badaniach do dziś, biorąc udział w wielu przełomowych osiągnięciach. Półprzewodniki półmagnetyczne, w których do półprzewodnikowej matrycy wprowadzone są atomy o wysokich momentach magnetycznych (metale przejściowe lub ziemie rzadkie) wykazują wiele fascynujących właściwości, wynikających z połączenia właściwości materiałów półprzewodnikowych i magnetycznych. Już w pierwszym badanym związku z tej klasy, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, odkryto niezwykle dla normalnych półprzewodników właściwości magneto- optyczne (G. Bastard et al., J. Phys. **39**, 87, 1978, Pastor et al., Sol. St. Comm. **29**, 739, 1979) i magneto-transportowe (Jaczyński et al., Phys. Stat. Sol. (b) **88**, 73, 1978), będące rezultatem oddziaływania wymiany jonów $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ ze

swobodnymi nośnikami pasmowymi. Ponad dwadzieścia pięć lat temu po raz pierwszy Story et al. (Phys. Rev. Lett. **56**, 777, 1986) zaobserwowali ferromagnetyzm w jednym z półprzewodników półmagnetycznych, a mianowicie w PbSnMnTe, i choć półprzewodnik ten jest trudno integrowalny z materiałami komercyjnej elektroniki, a jego temperatura Curie, będąca w zakresie temperatur helowych, stanowi dodatkową barierę na zastosowania tego materiału – niesłychanie istotne dla prac następnej generacji badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych były wyniki badań tego materiału, wskazujące na udział swobodnych nośników w długo-zasięgowym uporządkowaniu magnetycznym. Opublikowana w 2000 roku, już w erze spintroniki, praca Dietla et al. w Science (**287**, 1019, 2000), szacująca temperatury Curie dla różnych rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, dała nowy bodziec do poszukiwań półprzewodników ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej. Oprócz wymienionych powyżej, polskie nazwiska takie jak Gaj, Ginter, Gałązka, Grynberg, Kossut, Nawrocki, Twardowski i wielu innych na trwałe zapisały się w historii badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. W ostatnich latach dołączył do nich promotor recenzowanej rozprawy doktorskiej, przede wszystkim dzięki cyklowi prac, dotyczących badań właściwości anizotropii magnetycznej GaMnAs oraz udziałowi w odkryciu możliwości manipulacji wektorem magnetyzacji przez zewnętrzne pole elektryczne. Prace dr hab. Macieja Sawickiego należą do najświeższej generacji badań materiałów półprzewodnikowych z wysoką zawartością jonów magnetycznych, kiedy to zrozumienie tych materiałów osiągnęło daleko głębszy poziom, pozwalający na swobodne poruszanie się w obrębie różnych faz: paramagnetycznej, ferromagnetycznej, superparamagnetycznej i kontrolę tych faz nie tylko przy pomocy zabiegów technologicznych, ale przez zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego. Naturalny kierunek obecnych prac to badania różnych koncepcji nowych urządzeń spintronicznych z zastosowaniem cienkich warstw rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, gdzie szczególnie istotną rolę odgrywa dobre zrozumienie i kontrola obecności wspomnianych wyżej faz magnetycznych, temperatury Curie oraz anizotropii magnetycznej, która steruje silną zależnością właściwości magnetycznych badanego materiału od jego orientacji krystalicznej. Widać zatem, że tematyka badań podjęta przez mgr Olega Proselkova pod kierunkiem dr hab. Macieja Sawickiego dawała duże szanse na interesujące i ważne wyniki.

Pan mgr Oleg Proselkov wykonał wyjątkowo systematyczne badania właściwości magnetycznych dwóch cienkich (wyjściowo o grubości 15 nm) warstw (Ga,Mn)As w funkcji ich grubości, dokonując stopniowego, bardzo subtelnego ścieniania przy zastosowaniu oryginalnej metody trawienia zewnętrznej warstwy tlenkowej i utleniania odsłoniętej powierzchni, uzyskując

kontrolę grubości ściennej warstwy z dokładnością do 0.6 nm (2 monowarstwy). Otrzymane warstwy o kolejno coraz mniejszej grubości, z krokiem około 0.5nm, były dokładnie charakteryzowane magnetycznie przy pomocy pomiarów magnetyzacji, używając techniki SQUID.

W rozprawie doktorskiej Pana mgr Olega Proselkova znajdujemy kolejno:

1. Wstęp, w którym Autor uzasadnia podjęcie swoich badań i skrótowo opisuje uzyskane wyniki.
2. Część eksperymentalną, która krok po kroku wprowadza nas do przyjętego postępowania w trakcie wykonywania eksperymentów, opisując w sposób bardzo dydaktyczny zawilosci prac nad materiałem, charakteryzującym się złożonością fazową i nietrywialnym zachowaniem właściwości magnetycznych w zależności od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego w stosunku do jego osi krystalograficznych. Autor niesłychanie skrupulatnie analizuje wybraną drogę postępowania i udowadnia, dlaczego jest ona właściwa.
3. Główną część pracy, na którą składają się wyniki pomiarów mikromagnetycznych właściwości (Ga,Mn)As oraz ich szczegółowa analiza.
4. Wyniki podjętych prób metodami trawienia i różnego rodzaju wygrzewania, których celem było zwiększenie temperatury Curie dla wyjściowo bardzo cienkiej, 15 nm warstwy (Ga,Mn)As. Próby te zakończyły się powodzeniem i zrozumieniem, jaka droga może być optymalna.
5. Pierwszą obserwację i dyskusję rotacji anizotropii kubicznej w (Ga,Mn)As.
6. Podsumowanie uzyskanych wyników.
7. Spis publikacji Autora rozprawy i jego prezentacji ustnych i plakatowych na różnych spotkaniach naukowych oraz spis szkół, kursów i projektów badawczych, w których uczestniczył.
8. Dodatek, w którym Autor zebrał wszystkie dotychczasowe wyniki dotyczące wartości temperatury Curie dla (Ga,Mn)As w zależności od grubości warstwy.
9. Spis 75 odnośników, cytowanych w pracy.

Pierwsze wrażenie z przeczytanej pracy Pana mgr Olega Proselkova to jej bardzo duża staranność, ładny angielski, którym krok po kroku, z dużym talentem dydaktycznym jesteśmy wprowadzani w kolejne zawilosci właściwości magnetycznych (Ga,Mn)As, wynikających stąd podjętych metod badań, wyników tych badań oraz ich interpretacji. Pracę czyta się naprawdę dobrze i z dużą przyjemnością śledzi przedstawiony tok rozumowania z wplecionymi wynikami wykonanych eksperymentów.

Rozprawa ma ogólnie bardzo ładną szatę graficzną, rysunki są wykonane starannie, w sposób, który umożliwia łatwe śledzenie omawianych zależności.

Dzięki przeprowadzonym badaniom Autor zrobił kolejny duży krok w naszym zrozumieniu zachowania warstw rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Najważniejsze osiągnięcia są podkreślone przez Autora w kilku miejscach pracy, jak również oczywiście w Podsumowaniu. W opinii recenzenta główną zasługą mgr Olega Proselkova jest zrozumienie zachowania szerokiego spektrum właściwości magnetycznych dla bardzo cienkich warstw, których grubość regulowana jest bardzo precyzyjnie, z dokładnością subnanometryczną od pojedynczych nm (1.6nm) do 15 nm. Jest to obszar grubości, który nigdy dotąd nie doczekał się tak systematycznych badań, a pojedyncze nieustystematyzowane dotychczasowe wyniki dawały trudny do zrozumienia materiał. Na duże uznanie zasługuje zaproponowane przez Autora i skutecznie przeprowadzone precyzyjne ścienianie próbek, jak również dobrze przemyślane metody pomiaru (zależności od odpowiednio dobranej orientacji zewnętrznego pola magnetycznego, zależności od temperatury, pomiary w tzw. reżimach „Zero Field Cooling” i „Field Cooling”), które pozwoliły na zapostulowanie i weryfikację modelu zachowań magnetycznych przez określenie pełnego spektrum zawartości jonów manganu (i podstawieniowych i międzywęzłowych) oraz koncentracji dziur w funkcji grubości warstw. Autor pokazał, że ujemny gradient koncentracji międzywęzłowego Mn wzdłuż kierunku wzrostu warstwy, tworzony już w procesie samego wzrostu, oraz obecność donorów na powierzchni, jak również w obszarze podłoża i warstwy buforowej skutkują niejednorodnym rozkładem dziur w warstwie. Przekłada się to na konkretny i najważniejszy parametr dotyczący fazy ferromagnetycznej, a mianowicie temperaturę Curie, która radykalnie zmienia się w zakresie badanych grubości warstw. Mgr Oleg Proselkov wykazał, że dla wysokiej jakości niewygrzewanych wstępnie warstw (Ga,Mn)As – nota bene Autor pracował z próbkami wyhodowanymi przez specjalistę wysokiej klasy dr hab. Janusza Sadowskiego metodą MBE w Lund University w Szwecji – obserwuje się stopniową redukcję temperatury Curie o nawet powyżej 70%, przy przejściu od warstwy o grubości 15nm do warstwy o grubości około 1nm. W obszarach warstw o obniżonej koncentracji dziur Autor pokazał istnienie mezoskopowych fragmentów cechujących się superparamagnetyzmem, gdzie tylko lokalnie utrzymywany jest porządek ferromagnetyczny. W najcieńszych warstwach ma miejsce przejście również do fazy paramagnetycznej. Jest to wyjątkowo ciekawa sytuacja, gdzie przy braku nieporządku krystalograficznego i chemicznego mamy do czynienia z trzema różnymi fazami (w sensie zachowań magnetycznych). Ładny z punktu widzenia fizyki jest zaproponowany model zachowania temperatury Curie w funkcji grubości warstwy, gdzie najpierw decyduje o nim liniowe zmniejszanie zawartości międzywęzłowego manganu, a potem dochodzą efekty elektrostatyczne na granicy warstwy. Bardzo ciekawą obserwacją mgr Olega Proselkova jest zauważenie po raz pierwszy w historii badań (Ga,Mn)As możliwości istnienia kubicznej anizotropii magnetycznej z

osią łatwą w kierunku $\langle 110 \rangle$ w płaszczyźnie warstwy – co więcej rotacji tej anizotropii w funkcji temperatury pomiędzy kierunkami $\langle 110 \rangle$ i powszechnie obserwowanym $\langle 100 \rangle$. Autor, podobnie jak i w innych częściach pracy, ładnie argumentuje obrazem fizycznym wyjątkowość tej ciekawej obserwacji w próbce, na której przeprowadził eksperyment. Próbka ta charakteryzowała się wyjątkowo dobrą jakością i jej temperatura Curie wynosiła 153K.

W trakcie analizy otrzymanych wyników Autor rozprawy zrobił kilka założeń, z którymi można mniej lub bardziej polemizować. Po przemyśleniu uważam, że wybrał najlepszą drogę, poruszając się w ograniczonych, jak to zwykle bywa, możliwościach dokładnej oceny pewnych parametrów badanych próbek. Uczynił wszystko, aby przyjęte założenia były jak najbliższe realnej sytuacji. Zawsze podpierał się nagromadzonym doświadczeniem w wielu laboratoriach z badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, bądź też modelami teoretycznymi, czy pośrednimi wynikami eksperymentów. Badane ścienne próbki nie były charakteryzowane elektrycznie, taką charakteryzację byłoby trudno przeprowadzić metodami transportu elektrycznego, bo badane warstwy hodowane były na znacznie grubszej warstwie niskotemperaturowego GaAs, która ma z reguły spore przewodnictwo hoppingowe. Autor posługując się wieloletnim doświadczeniem grup polskiej i angielskiej przyjął, że wyjściowe próbki w obszarze decydującym o temperaturze Curie mają koncentrację dziur $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Można dyskutować, na ile wiarygodna jest ta liczba. W moim odczuciu największa wartość pracy nie polega na ogromnej zgodności tej liczby z faktyczną koncentracją, ale na tendencjach, które Autor obserwuje ze zmianą grubości warstw. Drugim przyjętym założeniem jest stałość zawartości podstawieniowego Mn w całej grubości warstwy (Ga,Mn)As, przyjęta na podstawie stabilności wzorów RHEED, zapisywanych podczas prowadzenia procesu technologicznego wzrostu warstwy. Mam niewielkie wycucie, co do czułości metody RHEED, ale wyznaczone zmiany totalnej zawartości Mn w warstwie -0.25% oraz zmiany zawartości międzywęzłowego Mn -0.25% są bardzo niewielkie i czy rzeczywiście zmiany na takim poziomie Mn węzłowego mogłyby być widoczne we wzorach RHEED? Jak napisałam, można dyskutować te założenia, ale Autor musiał się poruszać w ograniczeniach narzucanych przez możliwości eksperymentu dla nanometrowej grubości warstw hodowanych na innych materiałach i musiał przyjąć jakieś założenia, a w moim odczuciu te przyjęte wydają się być rozsądne.

Ogromnie podoba mi się zamieszczony przez Autora rozprawy rysunek w dwóch wersjach (rys. 3.1 i rys. A.1), podsumowujący uzyskane przez Autora wyniki dotyczące wielkości temperatury Curie na tle danych literaturowych, dotyczących tej temperatury, otrzymanych w wielu laboratoriach na świecie.

Z obowiązku recenzenta wspomnieć muszę o kilku w miarę drobnych błędach lub niedociągnięciach, które znalazłam w pracy. Zacznę od języka.

Praca jest ogólnie napisana bardzo ładnie po angielsku, ale zdarzają się, i to niestety dość często, błędy wynikające nie z braku znajomości języka, ale braku zwykłego spokojnego ostatecznego przeczytania pracy – błędy te to bowiem niepełne zdania, braki pojedynczych słów, czy wreszcie literówki. Zostały poprawione w dostarczonym mi egzemplarzu pracy i służę nim Autorowi rozprawy.

Do drobnych usterek należy zaliczyć:

- zamieszczanie rysunków i tabel w większości nie na stronach, na których są omawiane;
- str.1 – mogę się domyślać, że chodzi o (Ge,Mn)Te, a nie jak pisze Autor (Ga,Mn)Te; co więcej odnośnik [4] nie dotyczy tego materiału;
- str. 9 – niepełny podpis pod rys. 2.3 dotyczący różnego rodzaju punktów eksperymentalnych;
- str. 18 rys. 2.9 (b) – źle przypisane wartości pod osią wprowadzającą czytającego w błąd co do kierunków osi łatwych;
- str. 18 i 20, we wzorach (2.2) i (2.3) Autor stosuje to samo oznaczenie E, choć raz ma to sens energii, a raz jej gęstości;
- str. 33, rys. 2.16 – w podpisie dwukrotnie mowa jest o elektronach, choć nośnikami swobodnymi w (Ga,Mn)As są dziury;
- str. 42 – bez wytłumaczenia pojawia się symbol QD, który w pierwszym odruchu chciałoby się tłumaczyć „Quantum Dot”, ale można się domyślać, że chodzi o „Quantum Design”;
- str. 77 – podpis do rysunku niewłaściwy, nie uwzględnia jego złożenia z części a1, a2, b1 i b2.

Są to jednak uchybienia, które nie podważają znacząco wartości przedstawionej mi do recenzji rozprawy.

Wyniki recenzowanej rozprawy zostały częściowo opublikowane w artykule w prestiżowym czasopiśmie Applied Physics Letters, również w artykule zamieszczonym w zeszytach Acta Physica Polonica, które stanowią *Proceedings* międzynarodowej szkoły i konferencji w Jaszowcu oraz został już przyjęty do druku artykuł w ważnym czasopiśmie z zakresu fizyki materiałowej Physical Review B. Imponująca jest długa lista prezentacji ustnych i plakatowych Autora rozprawy na różnych konferencjach i innych spotkaniach naukowych. Oznacza to, że mgr Oleg Proselkov traktowany jest jako młody naukowiec o interesującym dorobku naukowym, potrafiący dobrze zaprezentować wyniki swoich badań.

Na zakończenie chciałabym dodać, że w rozprawie mgr Oleg Proselkov wskazuje na kierunki kontynuacji przeprowadzonych prac, które wydają się być bardzo interesujące i mogą przynieść szereg nowych ciekawych wyników.

Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Olega Proselkova wnosi nowe istotne informacje o właściwościach magnetycznych cienkich warstw rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Spełnia ona podstawowe warunki stawiane rozprawom doktorskim i podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003r. Nr 65, poz. 595; z uzupełnieniami z 2005 r. Nr 164, poz.1365, z 2010 r. Nr 96, poz.620, Nr 182, poz.1228 oraz z 2011 r. Nr 84, poz.455). Zgodnie z Artykułem 13 tej Ustawy rozprawa doktorska została przygotowana pod opieką promotora i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dotyczącego właściwości magnetycznych cienkich struktur (Ga,Mn)As, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie fizyki materii skondensowanej, jego umiejętności badawcze w zakresie materiałów półprzewodnikowych, a także wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia przez niego pracy naukowej. Rozprawa doktorska Pana mgr Olega Proselkova przedstawiona jest w języku angielskim i mam nadzieję, że Instytut Fizyki PAN zadba o dołączenie do niej wmiaganego ww. Ustawą streszczenia w języku polskim.

Przy wypełnieniu powyższego warunku wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Olega Proselkova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maria Kamińska

Maria Kamińska

Warszawa, 25 sierpnia 2013 r.