

*Dr hab. Krystyna Wokulska, prof. UŚ
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach*

Katowice, 28. 05. 2012

**Recenzja pracy doktorskiej mgra Przemysława Romanowskiego,
zatytułowanej „Wpływ warunków wygrzewania na strukturę defektową krzemu
implantowanego jonami manganu”**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgra Przemysława Romanowskiego powstała pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Jadwigi Bąk – Misiuk ze Środowiskowego Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Rozcieńczone magnetyczne półprzewodniki z ang. dilute magnetic semiconductor (DMS) od dawna cieszą się dużym zainteresowaniem spowodowanym zapotrzebowaniem na materiał, który charakteryzuje się nie tylko dobrymi własnościami transportowymi, ale także wysokotemperaturowym ferromagnetyzmem. Równocześnie, nowoczesna spintronika oczekuje na odpowiedź czy można osiągnąć kontrolę nad gęstością ładunku i spinu poprzez wprowadzenie jonów metali przejściowych. Po raz pierwszy w 2007 roku uczeni z University of California w Santa Barbara pokazali, że spinowo spolaryzowane nośniki mogą być wstrzykiwane do krzemu i kontrolowane za pomocą pola magnetycznego. Obecnie prace w tym kierunku intensywnie prowadzone są na całym świecie. Dotychczas dobrze znane były związki półprzewodnikowe III-V domieszkowane manganem wykazujące właściwości ferromagnetyczne, ale tylko poniżej temperatury pokojowej. Zatem intrygującą alternatywę stanowią rozcieńczone magnetyczne półprzewodniki na bazie Si i Ge. Uważa się, że dalszy rozwój spintroniki pozwoli na zbudowanie m.in. kwantowych komputerów. Na tej podstawie można stwierdzić, że praca doktorska mgra Przemysława Romanowskiego wpisuje się w tę tak aktualną tematykę badawczą.

Przechodząc teraz do strony formalnej, ta 130-stronicowa praca doktorska składa się z jedenastu rozdziałów poprzedzonych spisem treści, a zakończona jest spisem cytowanej literatury – 117 pozycji i spisem przedstawionych prac współautorstwa doktoranta – 33 pozycje. Zamieszczone rysunki i tabele ponumerowane są zgodnie z rozdziałami. Nie dołączono do pracy wersji cyfrowej na CD, co w niektórych ośrodkach naukowych jest praktykowane.

Na wstępie trzeba zwrócić uwagę na zabieg redakcyjny autora. Całość pracy została podzielona na 11 rozdziałów, a każdy z nich zawiera zarówno przegląd literaturowy jak i

własne wyniki pomiarowe wraz z dyskusją, dotyczące konkretnego problemu. Ma to swoje dobre i złe strony. Na pewno takie przedstawienie poruszanych tematów, w logicznej kolejności, wyszło na dobre dla przejrzystości tekstu. Powstała w ten sposób praca stanowi swego rodzaju monografię. Jednak w tym przypadku trudniej jest czasem ocenić oryginalny wkład pracy Doktoranta. Tym bardziej, że w bogatym spisie literatury nie wyróżniono odsyłaczy do prac własnych, które traktują o uzyskanych rezultatach prowadzonych badań.

W pierwszym rozdziale autor przedstawił charakterystykę materiałów będących przedmiotem pracy – rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych – DMS i na tym tle zaprezentował badania jakie prowadzono od kilku lat w Laboratorium Środowiskowym Instytutu Fizyki PAN w Warszawie. Dotychczas prowadzone tam badania, które dotyczyły wpływu warunków wygrzewania na strukturę defektową krzemu implantowanego różnymi jonami, zainspirowały Doktoranta do wybrania następującego celu pracy – kompleksowej charakterystyki struktury defektowej monokryształów krzemu otrzymywanego dwoma metodami wzrostowymi – Czochralskiego i topienia strefowego, a następnie implantowanych jonami manganu i kolejno poddawanych obróbce termicznej i ciśnieniowej tak, aby uzyskać nanometryczną warstwę wzbogaconą w mangan generującą korzystne właściwości magnetyczne.

Przed dalszą charakterystyką pracy doktorskiej pragnę podkreślić, że jest to obszerne opracowanie podjętej tematyki świadczące o gruntownym przygotowaniu Doktoranta z zakresu licznych technik badań monokryształów, zwłaszcza dyfrakcyjnych. Można zaryzykować stwierdzenie, że może nawet zbyt wiele problemów zostało podjętych.

W drugim rozdziale, oprócz preparatyki monokrystalicznych krzemowych próbek do badań, przedstawiono przegląd literaturowy dotyczący zjawisk zachodzących w badanym materiale w trakcie implantacji i dalszych procedur poimplantacyjnej obróbki. Wskazano na rolę obróbki termicznej i związanej z tym dyfuzji atomów manganu, wpływającej na „odbudowę” sieci krystalicznej po implantacji powodującej generację defektów.

Zasadnicze dla całości pracy i realizowanych celów są rozdziały 3 - 8, którym poświęcę resztę mojej recenzji. Właściwie, do tej części, bez większej szkody dla zrozumienia całości poruszanych zagadnień, mogłaby się ograniczyć cała praca. Niewątpliwie ta część stanowi o dużej jej wartości, jest bardzo dobrze napisana pod względem merytorycznym i redakcyjnym, co świadczy o znakomitym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta do analizy strukturalnej tego „niewdzięcznego” materiału, a także o Jego dużym doświadczeniu, jako eksperymentatora. Recenzentka doszukała się w tym zakresie dziewięciu prac współautorstwa Doktoranta, które poświęcone są ściśle tematowi pracy doktorskiej, z tego 5 w punktowanych czasopismach. Zresztą cały dorobek publikacyjny jest zdumiewający — 33 pozycje, większość z listy filadelfijskiej.

Strukturalne badania dyfrakcyjne implantowanych płytek krzemowych Cz-Si:Mn i Fz-Si:Mn prowadzono dwoma technikami: po pierwsze, niezwykle czułą techniką badania cienkich warstw w geometrii poślizgowej z ang. Glancing Angle X-ray Diffraction (GAXRD) z

wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego oraz metodą mapowania węzłów sieci odwrotnej. Metoda dyfrakcji promieniowania synchrotronowego w geometrii poślizgowej posłużyła do subtelnej analizy fazowej nanometrycznych warstw oraz identyfikacji nanowydzielonych fazy międzymetalicznej tworzących się w warstwie wzbogaconej w Mn w trakcie implantacji (prace 49 – 52). Zmieniano temperaturę podłoża w trakcie implantacji oraz warunki obróbki po implantacji - temperaturę i czas wygrzewania a także ciśnienie.

Najważniejszym zjawiskiem zaobserwowanym przez autora jest proces epitaksjalnej rekrytalizacji warstwy zaimplantowanej. Dla niskich temperatur podłoża (340 K) nawet po wygrzewaniu w 610 K w czasie 1h, nanowarstwa ma charakter amorficzny lub nanokrystaliczny. Wygrzewanie implantowanych próbek o zimnym podłożu w temperaturach – 870 - 1070 K prowadziło do rekrytalizacji implantowanej warstwy. Tworzyła się polikrystaliczna struktura Si, o czym świadczą zarejestrowane dyfraktogramy. W wyższej temperaturze wygrzewania (1270 K) zarejestrowano bardzo słabe refleksy od polikrystalicznej fazy Mn_4Si_7 . Analizę powstawania tej fazy międzymetalicznej można zaliczyć do najważniejszych wyników badań. Obserwacje i analizy tworzenia się nanowydzielonych Mn_4Si_7 prowadzono przy zmiennych temperaturach podłoża, wygrzewania i w różnych ciśnieniach. Stwierdzono, że optymalne warunki wydzielenia Mn_4Si_7 wystąpiły przy implantacji Mn do gorących podłoży monokrystalicznego Si, a optymalną temperaturą wygrzewania jest 1070 K.

Ta zaobserwowana faza międzymetalicznej ma decydujący wpływ na ferromagnetyczne właściwości otrzymanego materiału Si:Mn. W tym miejscu nasuwa się następujące pytanie:

- Dlaczego nie przeanalizowano diagramu fazowego Mn-Si? Z literatury wiadomo, że oprócz Mn_4Si_7 występują również inne fazy manganowych krzemków. Są to tzw. fazy Nowotnego (Nowotny chimney ladder), które różnią się zasadniczo tylko parametrem sieciowym c – tzw. „odległością szczebelków”. Choć jest oczywiste, że przy tak małej ilości wydzielonej fazy identyfikacja jest bardzo trudna, jednak wizualizacja profili na stanowczo zbyt małych diagramach rentgenowskich demonstrowanych w pracy jest niewystarczająca.

Drugą stosowaną metodą, była analiza dyfrakcyjna map przestrzeni odwrotnej w trakcie skanowania $2\theta/\omega$ (rozdział 5). Umożliwiła ona scharakteryzowanie stanu naprężeń w warstwie wzbogaconej w Mn, a dzięki temu pozwoliła na szczegółową analizę powstających defektów. Doktorant stwierdził, że naprężenia te zanikają po wygrzaniu próbek w temperaturze 1070 K, czyli w wyniku procesu wydzielenia nowej fazy w postaci niekoherentnych nanowydzielonych. Nie wykazano wpływu wysokiego ciśnienia podczas wygrzewania na zmiany strukturalne. Uzyskane wyniki, poparte innymi technikami, jak SIMS (Rozdział 4) i wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa (Rozdział 6), są niewątpliwie unikatowe i charakteryzują doskonale strukturę defektową wygrzewanych monokryształów z nanowarstwą Si:Mn.

Doktorant wykazał się profesjonalizmem w tworzeniu i interpretacji map izokonturów intensywności związanych z rozpraszaniem dyfuzyjnym wokół węzłów sieci odwrotnej. Choć istnieje pewna wątpliwość, co do niektórych zbyt daleko idących wniosków, jak np. stwierdzenie o występowaniu pętli dyslokacyjnych w wygrzewanej próbce po implantowaniu Mn do zimnego podłoża Si (Rys. 5.13). Zapewne obraz zdefektowania jest bardziej złożony. Nie tylko pętle dyslokacyjne występują w tym obszarze, a także defekty punktowe, które gromadzić się będą w trakcie wygrzewania wokół różnych układów linii dyslokacyjnych. Z pewnością przekłada się to na proces wydzielania.

Teoretyczne rozważania dotyczące rozpraszania dyfuzyjnego wokół węzłów sieci odwrotnej (Rozdział 7) i określenia średniego rozmiaru oraz stężenia defektów, w zasadzie nie wnoszą zbyt wiele nowego do obrazu zdefektowania badanych próbek Si:Mn. Zresztą sam Doktorant zauważył (str. 89), że na rozpraszanie dyfuzyjne mogą mieć wpływ i inne defekty, nie tylko generowane przez wydzielenia nowej fazy międzymetalicznej.

Problem własności magnetycznych, choć przecież kluczowy dla aplikacji, wychodzi poza ramy tej pracy i jak przynajmniej Autor wymaga dalszych badań. Doktorant stwierdził, że najlepsze własności magnetyczne zaobserwowano w materiale z wydzieleniami o rozmiarach 10 – 15 nm, Co częściowo potwierdzają ostatnie artykuły jak — A. Allam; J. Alloys Compd. **512** (2012) 278 — gdzie przypuszcza się, że w tych materiałach może istnieć wiele źródeł ferromagnetyzmu, w tym także monoklastery określane $MnSi_{1.7}$.

Niewiele uchybień zakradło się do samej redakcji pracy doktorskiej. Niektóre przykłady to:

- duża dowolność w stosowaniu nawiasów lub ich braku w zapisie refleksów i płaszczyzn sieciowych,
- skróty w podpisach pod rysunkami, zwłaszcza dyfraktogramów, utrudniają czytelnikowi porównywanie wyników,
- nadużywanie nazw angielskich np. metoda floating zone lub ich spolszczeń – interfejsy to granice międzyfazowe, itp.
- ogólnie zamieszczone wykresy są zbyt małe, co utrudnia ich interpretację, brak jest oznaczenia niepewności pomiarowych,
- niewłaściwe używanie słowa 'kreacja' zwłaszcza w odniesieniu do wydzieleni – wydzielanie jest przemianą fazową generowaną zasadniczo zmianą temperatury (bądź koncentracji) jak można odczytać diagramu fazowego, czasami zastępuje się ją nazwą wtórnej krystalizacji,
- nanowydzielenia Mn_4Si_7 to nowa faza krystalizująca w wyniku przemiany fazowej - wydzielania, a nie jak napisano „*Mn łączy się w wydzielenia Mn_4Si_7* ” str. 43₈,
- w rozdziale 6, poświęconemu transmisyjnej mikroskopii elektronowej, brakuje dyfrakcji elektronowych, a zupełnie zbędne było umieszczenie schematu mikroskopu, za to przydatna byłaby analiza obrazów *CBED*,

Podsumowując pragnę podkreślić, że rozprawa doktorska mgr Przemysława Romanowskiego prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny. Praca wniosła szereg ważnych dla rozwoju spintroniki obserwacji dotyczących zdefektowania krzemu poprzez implantację oraz zastosowania ulepszających strukturę procedur. W tym miejscu zgodzę się z autorem, że jedną z głównych wartości pracy jest ukazanie komplementarności stosowanych technik dyfrakcyjnych mających na celu zbadanie realnej struktury monokryształów i cienkich warstw. Wymienione przeze mnie uwagi krytyczne wynikają z obowiązku recenzenta i w niczym nie umniejszają wartości pracy i jej wysokiej oceny.

Zatem stwierdzam, że praca spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Jednocześnie proponuję wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgra Przemysława Romanowskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Romanowski', written in a cursive style.