



Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Wrocław, 21 lipca 2021r.

Prof. Robert Kudrawiec
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel.: +48-71320-42-80, Fax: +48-71-328-36-96
e-mail: robert.kudrawiec@pwr.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgra Łukasza Gluba zatytułowanej „*Impurity band vs. valence band as the origin of itinerant holes in ferromagnetic (Ga,Mn)As*”

Praca doktorska Pana mgra Łukasza Gluba jest pracą eksperymentalną z fizyki półprzewodników i jej przedmiotem są półprzewodniki magnetyczne grupy III-V, a dokładnie (Ga,Mn)As o różnej zawartości manganu oraz (Ga,Mn)(As,Bi). Po zapoznaniu się z rozdziałem Thesis można stwierdzić, że w ramach niniejszego doktoratu postawiono hipotezę, że przy pomocy spektroskopii fotoodbiciowej będzie można zbadać strukturę pasmową oraz rozstrzygnąć jaki jest rzeczywisty obraz pasma walencyjnego oraz mechanizmu odpowiedzialnego za ferromagnetyzm w tego typu materiałach, tj. czy ferromagnetyzm w (Ga,Mn)As opisywać modelem Zenera czy modelem pasma domieszkowego. Niemniej jednak zwracam uwagę, że w rozprawie brakuje jasno i wprost sformułowanej hipotezy badawczej, którą miał zweryfikować doktorant.

Uważam, że podjęte badania mają sens i są bardzo ciekawe z tego względu, że jak dotąd nie raportowano badań struktury pasmowej dla tego typu materiałów przy pomocy spektroskopii modulacyjnej, a w tym spektroskopii fotoodbiciowej, oraz wciąż istnieją różne opinie na temat poprawnego opisu ferromagnetyzmu w tego typu związkach półprzewodnikowych. Warto tutaj również nadmienić, że był moment kiedy był to bardzo gorący temat ale przez ostatnie lata zainteresowanie tą tematyką istotnie zmalało co nie oznacza, że nie może znowu wzrosnąć. W przypadku niniejszego doktoratu należy przyjąć, że doktorant podjął interesującą tematykę ponieważ rozpoczął te badania 7 lat temu, a tak już jest, że pewne tematy z czasem tracą na zainteresowaniu ale po czasie mogą ponownie zyskać na zainteresowaniu.

Rozprawa doktorska Pana Gluba składa się z czterech rozdziałów z czego rozdział 3) stanowi kluczową jej część, w której doktorant przedstawia wyniki swoich badań. Rozdziały 1) i 2) wprowadzają czytelnika do tematyki dysertacji i obejmują: rozdział 1) - wprowadzenie literaturowe na temat półprzewodników magnetycznych, a w tym sformułowanie problemu badawczego, oraz rozdział 2) - opis stosowanych metod badawczych gdzie każdej z metod zastosowanych przez doktoranta poświęcony jest odpowiedni podrozdział.

Podsumowując te dwa rozdziały rozprawy uważam, że czyta się je bardzo dobrze. Doktorant w odpowiednich miejscach odsyła czytelnika do odpowiedniej



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Budynek A-1

Tel: +48 71 320 25 23
Fax: +48 71 320 34 09

dziekan.wppti@pwr.edu.pl
<http://wppt.pwr.edu.pl>

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



literatury, a jej dobór jest właściwy i świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury przedmiotu. Balans pomiędzy długością opisu oraz zawartością informacji potrzebnych do zrozumienia wyników eksperymentalnych przedstawionych w głównej części rozprawy jest dobrze wyważony.

Jak wspomniałem rozdział 3) stanowi kluczową część niniejszej dysertacji i podzielony jest na cztery podrozdziały gdzie przedstawione są oryginalne wyniki, które zostały uzyskane przy współudziale doktoranta i opublikowane w pięciu pracach w bardzo dobrych czasopismach:

1. **L. Gluba**, O. Yastrubchak, J. Z. Domagała, R. Jakiela, T. Andrearczyk, J. Żuk, T. Wosinski, J. Sadowski, and M. Sawicki. „*Band structure evolution and the origin of magnetism in (Ga, Mn)As: From paramagnetic through superparamagnetic to ferromagnetic phase*”, Physical Review B 97, 115201 (2018).
2. O. Yastrubchak, J. Sadowski, H. Krzyżanowska, **L. Gluba**, J. Żuk, J. Z. Domagała, T. Andrearczyk, and T. Wosinski. „*Electronic- and bandstructure evolution in low-doped (Ga, Mn)As*”, Journal of Applied Physics 114, 053710 (2013).
3. O. Yastrubchak, T. Wosinski, **L. Gluba**, T. Andrearczyk, J. Z. Domagała, J. Żuk, and J. Sadowski. „*Effect of low-temperature annealing on the electronic- and band-structures of (Ga, Mn)As epitaxial layers*”, Journal of Applied Physics 115, 012009 (2014).
4. O. Yastrubchak, J. Sadowski, **L. Gluba**, J. Z. Domagała, M. Rawski, J. Żuk, M. Kulik, T. Andrearczyk, and T. Wosinski. „*Ferromagnetism and the electronic band structure in (Ga, Mn)(Bi, As) epitaxial layers*”, Applied Physics Letters 105, 072402 (2014).
5. **L. Gluba**, O. Yastrubchak, G. Sęk, W. Rudno-Rudziński, J. Sadowski, M. Kulik, W. Rządziejewicz, M. Rawski, T. Andrearczyk, J. Misiewicz, T. Wosinski, and J. Żuk. „*On the nature of the Mn-related states in the band structure of (Ga, Mn)As alloys via probing the E_i and $E_i + \Delta_i$ optical transitions*”, Applied Physics Letters 105, 03408 (2014).

Wkład doktoranta w poszczególne badania i analizy jest szczegółowo wylistowany w dodatku na końcu dysertacji. Z pewnością można przyjąć, że przytoczone publikacje wraz z opisanym wkładem doktoranta stanowią wystarczający materiał do uzyskania stopnia doktora niemniej jednak w mojej recenzji ograniczę się wyłącznie do rozprawy doktorskiej ponieważ to ona została przedstawiona mi do recenzji.

Przechodząc do oceny każdego z tych podrozdziałów, zgodnie z przyjętą hipotezą głównym wynikiem ma być wynik ze spektroskopii fotoodbiciowej, który obudowany jest bardzo rzetelnymi badaniami strukturalnymi, pomiarami Ramana oraz pomiarami magnetycznymi. Badania te są niezbędne do właściwej interpretacji widm fotoodbiciowych i nie mam do nich żadnych uwag merytorycznych. Uważam, że przeprowadzone są poprawie i są właściwie zinterpretowane. Mam jedynie uwagi co do interpretacji widm fotoodbicia.

Generalnie spektroskopia modulacyjna, a w tym fotoodbicie, nie należy do metod, które są łatwo interpretowane mimo tego, że potrafią dostarczać wielu cennych informacji niedostępnych w innych metodach optycznych (taką najbardziej znaną jest możliwość badania wbudowanego pola elektrycznego i ta możliwość pojawia się w ramach tych próbek). Pierwszą i podstawową rzeczą przy interpretacji widm fotoodbicia jest rozstrzygnięcie z jakiego obszaru próbki pochodzi mierzony sygnał. We wszystkich podrozdziałach w których przedstawione są widma fotoodbicia ten aspekt nie jest wystarczająco szczegółowo przedyskutowany i doktorant zakłada, że obserwowany sygnał fotoodbicia pochodzi z warstwy



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Budynek A-1

Tel: +48 71 320 25 23
Fax: +48 71 320 34 09

dziekan.wppt@pwr.edu.pl
<http://wppt.pwr.edu.pl>

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



domieszkowanej manganem co nie jest takie oczywiste. Pod warstwą (Ga,Mn)As znajduje się warstwa GaAs, która również jest penetrowana przez światło. W widmie odbicia mamy wkłady do odbicia światła pochodzące od odbicia na granicach zmiany ośrodków: powietrze/(Ga,Mn)As, (Ga,Mn)As/GaAs oraz GaAs/podłoże (również GaAs). Wkłady te zależą od grubości warstw oraz kontrastu zespolonego współczynnika załamania. W przypadku fotoodbicia wkłady te dodatkowo zależą od modulacji wbudowanego pola elektrycznego na granicy tych ośrodków i to jest główny czynnik, który jest odpowiedzialny za intensywność sygnału fotoodbiciowego. Właśnie dlatego, że kluczową rolę odgrywa tutaj wbudowane pole elektryczne w widmach fotoodbicia dla warstw GaAs osadzanych na podłożach GaAs można obserwować sygnał zarówno z warstwy epitaksjalnej jak i podłoża mimo tego, że kontrast zespolonego współczynnika załamania może być bardzo mały między tymi warstwami.

Widma fotoodbicia przedstawione na rysunkach 3.4 i 3.17 charakteryzują się oscylacjami Franza-Kiełdysza, które świadczą o tym, że sygnał ten pochodzi z warstwy w której mamy wbudowane pole elektryczne. Zgodnie z interpretacją doktoranta jest to warstwa (Ga,Mn)As i zgodnie z badaniami koncentracji nośników przy pomocy spektroskopii Ramana jest to warstwa w której mamy do czynienia z wysoką koncentracją nośników ($n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Dla warstw o tak wysokiej koncentracji nośników nie obserwuje się takich oscylacji Franza-Kiełdysza. Do obserwacji regularnych oscylacji potrzebne jest jednorodne (lub prawie jednorodne) pole elektryczne, a dla warstw z koncentracją na poziomie $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ grubość warstwy zubożonej jest zbyt mała żeby z tego obszaru uzyskać taki sygnał jaki widoczny jest na rysunkach 3.4 lub 3.14 dla próbek (Ga,Mn)As. Dodatkowo warto tutaj zwrócić uwagę na to, że bardzo podobny sygnał jest obserwowany dla próbki referencyjnej, tj. niskotemperaturowego GaAs (LT-GaAs). W tym kontekście należy spodziewać się, że obserwowany sygnał fotoodbicia z silnymi oscylacjami Franza-Kiełdysza pochodzi w warstwy GaAs, która jest pod warstwą niskotemperaturowego GaAs. Grubość LT-GaAs (800 nm) nie jest tutaj przeszkodą w obserwacji sygnału fotoodbiciowego z interfejsu LT-GaAs/GaAs. Analizując wyniki fotoodbicia przedstawione na przytoczonych rysunkach nie jestem przekonany do tego, że sygnał pochodzi z warstw (Ga,Mn)As. Zarówno LT-GaAs jak i warstwy (Ga,Mn)As charakteryzują się dużą koncentracją defektów As_{Ga} (widać to w pomiarach XRD!), która nie pozwala na to, żeby w tych warstwach pojawiła się warstwa z wbudowanym polem elektrycznym. Są to warstwy w których poziom Fermiego przypięty jest przy charakterystycznej energii i właśnie to powoduje, że pojawia się wbudowane pole elektryczne w warstwie GaAs, która jest pod tą warstwą.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku widm fotoodbicia przedstawionych na rysunku 3.12. W tym wypadku warstwy są bardzo cienkie (100 nm) i pojawia się pytanie gdzie jest wkład sygnału pochodzącego od warstwy GaAs, która jest pod warstwą (Ga,Mn)As. Ten aspekt nie jest w ogóle poruszony podczas gdy wiadomo, że taki sygnał musi być widoczny w widmach fotoodbicia dla tego typu struktur, ponieważ warstwa ta jest penetrowana przez światło i pole elektryczne na złączu (Ga,Mn)As/GaAs jest modulowane. Interpretacja zaproponowana przez doktoranta zawiera logiczny element (zamiana kolejności przejść optycznych dla ciężkich i



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Budynek A-1

Tel: +48 71 320 25 23
Fax: +48 71 320 34 09

dziekan.wppt@pwr.edu.pl
<http://wppt.pwr.edu.pl>

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



lekkich dziur) niemniej jednak doktorant zajmując się spektroskopią modulacyjną powinien wiedzieć, że w widmach fotoodbicia obserwujemy przejścia proste przy osobliwościach łącznej optycznej gęstości stanów. W przypadku przejść naszkicowanych na rysunku 3.13 c) taka sytuacja nie zachodzi. Podsumowując wyniki fotoodbicia przedstawione na rysunku 3.12 uważam, że również w tym wypadku obserwowany sygnał fotoodbicia pochodzi od warstwy GaAs pod warstwą (Ga,Mn)As. Dodatkowo zwracam uwagę, że w dysertacji nie ma nigdzie napisane, że są to widma uzyskane w niskiej temperaturze. Tego można się domyśleć po położeniu spektralnym przejść optycznych oraz upewnić zaglądając do pracy z której pochodzi ten rysunek.

Porównując wyniki fotoodbicia przedstawione na rysunkach 3.4 i 3.17 (temperatura pokojowa) oraz 3.12 (niska temperatura) nasuwa się pytanie dlaczego doktorant nie porównał tych wyników między sobą w tej samej temperaturze i dlaczego nie wykonał pomiarów z temperaturą dla tych próbek skoro łatwo wywnioskować, że miał taką możliwość. Podobne pytanie nasuwa się przechodząc do kolejnych wyników z fotoodbicia, a w tym przejść optycznych E_1 i $E_1 + \Delta_1$ przedstawionych na rysunku 3.28. Dlaczego widma fotoodbicia w tym zakresie spektralnym nie są pomierzone dla innych próbek. To pozwoliło by na pełniejszą interpretację tych widm i rozstrzygnięcie wielu niejednoznacznych interpretacji.

Biorąc pod uwagę moje powyższe komentarze uważam, że rozstrzygnięcie tego czy ferromagnetyzm w (Ga,Mn)As „lepiej” opisywać modelem Zenera czy modelem pasma domieszkowego, nie jest możliwe na podstawie przytoczonych badań struktury pasmowej przy pomocy fotoodbicia i dlatego nie będę ustosunkowywał się do wniosków wyciągniętych na ten temat. Niemniej jednak uważam, że zastosowanie spektroskopii fotoodbiciowej daje możliwość wyznaczenia poziomu Fermiego w badanych warstwach przy odpowiednim zaprojektowaniu architektury próbki np. (Ga,Mn)As/GaAs(50nm, wysoka temp wzrostu)/GaAs(n-typu podłoże lub p-typu podłoże). W takich strukturach można wyznaczyć pole elektryczne w 50 nm warstwie GaAs analizując oscylacje Franza-Kielydysza, a tym samym wyznaczyć położenie poziomu Fermiego na złączu Ga,Mn)As/GaAs tj. w warstwie (Ga,Mn)As.

Mimo moich krytycznych uwag co do interpretacji widm fotoodbicia dopuszczam niniejszą dysertację do publicznej obrony. Oprócz pomiarów fotoodbicia dysertacja zawiera szereg innych wyników do których nie miałem uwag merytorycznych. Ponadto jak już wspominałem dysertacja jest bardzo starannie zredagowana (nieliczne literówki są do wglądu w moim egzemplarzu dysertacji) co świadczy o tym, że doktorant potrafi opisać uzyskane wyniki. Dysertacja napisana jest w języku angielskim na bardzo dobrym poziomie.

Dodatkowo zwracam uwagę jeszcze na dwa aspekty. 1) Wyznaczenie przerwy energetycznej na podstawie ekstrapolacji oscylacji Franza-Kielydysza do zera nie jest podejściem całkowicie poprawnym. Dlatego wnioskowanie o zmianach w energii przerwy energetycznej na poziomi meV może być nadinterpretacją. 2) Analiza Kramersa-Kroniga ma swoje ograniczenia jeżeli rezonanse na siebie nachodzą, a tak jest w przypadku widm przedstawionych na rysunku 3.12. Dlatego w tym wypadku też trzeba mieć ograniczone zaufanie do energii przejść optycznych wyznaczony poprzez dopasowanie modułu widma fotoodbicia „Lorentzami” lub „Gausami”.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Budynek A-1

Tel: +48 71 320 25 23
Fax: +48 71 320 34 09

dziekan.wppt@pwr.edu.pl
<http://wppt.pwr.edu.pl>

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Politechnika Wrocławska

Wydział Podstawowych Problemów Techniki

Chciałbym jeszcze podkreślić, że jest to dla mnie dość nietypowa i trudna sytuacja ponieważ założyłem, że właśnie spektroskopia fotoodbiciowa jest tutaj głównym narzędziem, które ma wnieść coś nowego do literatury przedmiotu, a moje uwagi co do interpretacji tych wyników są dość zasadnicze. Dlatego uczulam doktoranta aby starannie przygotował odpowiedzi na moje zarzuty. Rozwój nauki na tym polega aby dociekać prawdy nawet jeżeli nie zgadza się ona z tym co wcześniej sądziliśmy dlatego zdecydowałem, że moja inna interpretacja widm fotoodbicia nie może być przeszkodą w dopuszczeniu do publicznej obrony niniejszej dysertacji i jestem bardzo ciekaw tej obrony. Chciałbym również dodać, że samo zaistnienie wyżej opisanego problemu w żadnym wypadku nie dyskwalifikuje samej rozprawy, a raczej powinno stanowić inspirację do dalszych badań mających na celu rozstrzygnięcie tego problemu i doktorant powinien być tego świadom.

Robert Kudrawiec

Robert Kudrawiec



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wrocławska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Budynek A-1

Tel: +48 71 320 25 23
Fax: +48 71 320 34 09

dziekan.wppt@pwr.edu.pl
<http://wppt.pwr.edu.pl>

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434