

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Łukasza Gluby
pod tytułem**

***„Impurity band vs. valence band as the origin of itinerant holes in ferromagnetic
(Ga,Mn)As”***

Praca doktorska mgr. Łukasza Gluby poświęcona jest doświadczalnym badaniom struktury pasmowej cienkich warstw ferromagnetycznego półprzewodnika (Ga,Mn)As. Autor podejmuje ważne, ale trudne, zadanie o dużej randze badawczej i kluczowym znaczeniu dla zrozumienia mechanizmu powstawania fazy ferromagnetycznej w półprzewodnikowych związkach rodziny III-V z magnetycznymi jonami Mn. Nowym aspektem zaproponowanym w tej pracy jest wykorzystanie optycznych metod modulacyjnych, przed wszystkim spektroskopii fotoodbicia, do weryfikacji różnych modeli struktury pasmowej GaAs z akceptorowymi centrami Mn^{2+} .

Autor odwołuje się tu do bardzo ważnego, będącego od wielu lat przedmiotem ogólnościowych badań, problemu opracowania ilościowego modelu struktury elektronowej ferromagnetycznych półprzewodników III-V z Mn, przede wszystkim (Ga,Mn)As, w których indukowanie fazy ferromagnetycznej wymaga domieszkowania jonami magnetycznymi Mn na poziomie kilku procent atomowych i koncentracji nośników typu p na poziomie $p \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. W określanej czasem terminem „*Battle of bands*” międzynarodowej dyskusji rozważa się dwa krańcowo różne obrazy fizyczne wpływu tak silnego domieszkowania Mn: modyfikację parametrów wierzchołka pasma walencyjnego GaAs albo powstanie pasma domieszkowego akceptorów Mn w przerwie energetycznej. Ze względu na rangę problemu i jego międzynarodowy zasięg podjęcie przez doktoranta i jego promotorów tego zadania należy uznać za bardzo wartościową i ambitną decyzję badawczą.

Osiągnięcie zamierzonych przez doktoranta celów wymagało: (1) zbudowania układu optycznego do pomiarów fotoodbicia w obszarze spektralnym przerwy energetycznej GaAs (i wyższych energii), (2) przeprowadzenia pomiarów zależności spektralnych fotoodbicia w warstwach (Ga,Mn)As i (Ga,Mn)(As,Bi), (3) dokonania wszechstronnej charakteryzacji strukturalnej i magnetycznej warstw oraz (4) wykorzystania poczynionych obserwacji doświadczalnych, wspartych uzupełniającymi pomiarami optycznymi rozpraszania Ramana i elipsometrii, do weryfikacji wspomnianych wyżej modeli struktury pasmowej (Ga,Mn)As.

Autor bardzo dobrze zrealizował te zadania dokonując pomiarów zależności spektralnych efektu fotoodbicia w szeregu różnorodnych (paramagnetycznych, ferromagnetycznych, wygrzewanych) warstw (Ga,Mn)As i (Ga,Mn)(As,Bi). Pozwoliło to na wyznaczenie podstawowych parametrów ich struktury pasmowej w funkcji koncentracji Mn i sformułowania wniosków wskazujących na pasmowy charakter przewodnictwa typu p, mechanizm ferromagnetyzmu Zenera i opis właściwości optycznych (Ga,Mn)As w ramach

przejsć międzypasmowych z wierzchołka pasma walencyjnego, z uwzględnieniem takich efektów jak przesunięcie Bursteina-Mossa czy renormalizacja przerwy energetycznej półprzewodnika w obecności plazmy nośników ładunku.

Kluczowe dla recenzowanej rozprawy spektroskopowe pomiary fotoodbicia i rozpraszania Ramana, a także analizę wpływu domieszkowania Mn na strukturę pasmową różnorodnych warstw (Ga,Mn)As doktorant wykonał na macierzystym Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierownictwem promotora dr. hab. Jerzego Żuka, prof. UMCS, oraz promotora pomocniczego dr Oksany Yastrubchak. Wpisując się w duży program optycznych, strukturalnych i magnetycznych badań warstw (Ga,Mn)As doktorant współpracował także z innymi zespołami polskimi i zagranicznymi: przede wszystkim w zakresie wytwarzania warstw (dr hab. J. Sadowski, Uniwersytet w Lund), zaawansowanej charakteryzacji strukturalnej (dr J. Domagała, Instytut Fizyki PAN) i pomiarów magnetycznych (prof. M. Sawicki i dr T. Andrearczyk, Instytut Fizyki PAN).

Rozprawa zawiera część wprowadzającą: rozdział 1.1 z uzasadnieniem podjęcia tej tematyki badawczej oraz spisem publikacji doktoranta, rozdziały 1.2-1.4 w których przedstawiono podstawowe informacje o badanych warstwach (Ga,Mn)As i rozdział 2 zawierający omówienie stosowanych metod doświadczalnych. Kluczowe wyniki badawcze autora zawarte są w rozdziale 3, a podsumowania rozprawy dokonano w rozdziale 4. Na końcu rozprawy autor zamieścił szczegółowy opis wkładu swojego i wkładów licznych współautorów w uzyskanie i analizę wyników doświadczalnych zawartych w poszczególnych rozdziałach i publikacjach oryginalnych, określając tym samym podział zadań przy realizacji tego dużego programu badawczego. Ostatnim elementem rozprawy jest spis literatury przedmiotu (176 pozycji).

W rozdziale 1 przypomniane są podstawowe informacje na temat strukturalnych i magnetycznych właściwości cienkich warstw (Ga,Mn)As wraz z podsumowaniem proponowanych modeli struktury pasmowej i mechanizmów oddziaływań ferromagnetycznych indukowanych nośnikami ładunku: od koncepcji zmodyfikowanego pasma walencyjnego i modelu Zenera ferromagnetyzmu do modelu pasma domieszkowego akceptorowych centrów Mn^{2+} i mechanizmu tzw. podwójnej wymiany. Przedstawione jest także podsumowanie dotychczasowych, często niezgodnych ze sobą, wniosków z pomiarów optycznych warstw (Ga,Mn)As wykonanych różnymi technikami. Jest to dobrze napisane, pożyteczne omówienie zagadnień ważnych dla zrozumienia całości rozprawy i właściwego umiejscowienia projektu pracy doktorskiej mgr. Ł. Gluby.

Lektura tego rozdziału nasuwa kilka uwag.

Na str. 10 i 11 autor stwierdza, że ... " N_0 is the number of magnetic ions per unit cell....", co jest mylące. N_0 to koncentracja miejsc kationowych ($N_0=4/a_0^3$ w sieci blendy cynkowej) i równa się koncentracji jonów magnetycznych tylko dla granicznego przypadku $x=1$ (MnAs). Natomiast koncentracja jonów magnetycznych w roztworze stałym jakim jest $Ga_{1-x}Mn_xAs$ dana jest iloczynem N_0x .

Przytoczony na str. 10 wzór na namagnesowanie (tzw. zmodyfikowana funkcja Brillouina) jest pożyteczny ale tylko do opisu materiałów w fazie paramagnetycznej – nie jest to jasno stwierdzone.

Rozdział 2 poświęcony jest krótkiemu przedstawieniu metody wytwarzania badanych warstw (Ga,Mn)As (niskotemperaturowy wzrost metodą epitaksji z wiązek molekularnych, LT-MBE), doświadczalnych sposobów charakteryzacji strukturalnej metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HR-XRD) w zastosowaniu do epitaksjalnego

układu podłoże-bufor-warstwa oraz pomiarów właściwości magnetycznych metodą magnetometrii nadprzewodnikowej SQUID.

Bardziej szczegółowo omówiona jest metoda spektroskopii fotoodbicia - optyczna technika modulacyjna (pomiarów różniczkowe realizowane przez periodyczne oświetlanie impulsami laserowymi) pozwalająca, w wielu wypadkach, na wydzielenie trudnych do obserwacji linii spektralnych odbicia od powierzchni półprzewodników. Przedstawione zostały trzy wykorzystywane przez autora metody analizy tych widm (trzecia pochodna, oscylacje Franza-Keldysha, relacje Kramersa-Kroniga) i konstrukcja samego spektrometru fotoodbiciowego – podstawowego narzędzia pracy doktoranta.

Autor przedstawia także inne techniki optyczne, które stosuje we współpracy z innymi osobami: elipsometrię i rozpraszanie Ramana. Z tą ostatnią techniką związana jest ważna możliwość obserwacji w widmie rozpraszania sprzężonych modów fononów optycznych i plazmonów, pozwalająca na wyznaczanie częstości plazmowej i koncentracji nośników ładunku. Jest to ważna alternatywa dla, nie zawsze możliwych, standardowych pomiarów przewodnictwa elektrycznego i efektu Halla.

Precyzja niektórych informacji budzi pewne wątpliwości.

W opisie pomiarów dyfrakcyjnych układu podłoże GaAs-warstwa (Ga,Mn)As autor na str. 37 stwierdza: *"Then, the perpendicular lattice constant of (Ga,Mn)As is usually assumed to be the same as for the GaAs substrate."* Zwykle jednak, w układach epitaksjalnych pseudomorficznie napężonych, to podłoże "wymusza" uzgodnienie parametrów sieci w płaszczyźnie warstwy, a parametr sieci prostopadły do warstwy określa współczynnik Poissona?

W informacji o magnetometrii SQUID autor wspomina o układzie dwóch złącz Josephsona w pętli (tzw. dc-SQUID) podczas gdy w komercyjnych magnetometrach nadprzewodnikowych wykorzystuje się tzw. rf-SQUID z tylko jednym złączem Josephsona pracującym w reżimie wysokiej częstości (zwykle 20 MHz). Mierzoną wielkością fizyczną jest rzut momentu magnetycznego próbki na oś wektora pola magnetycznego. Natomiast stosowany jako detektor układ nadprzewodnikowych cewek w geometrii gradiometru 2-rzędu pozwala nie tylko na odcięcie efektów związanych z niepożądanym sygnałem stałym w obszarze gradiometru, ale także sygnałem liniowo zmiennym.

W kluczowym rozdziale 3 przedstawione są oryginalne wyniki autora uzyskane przy wykorzystaniu spektrometru fotoodbicia, a także uzupełniających pomiarów optycznych rozpraszania Ramana i elipsometrii oraz charakteryzacji strukturalnej i magnetycznej. Pomiarów te doktorant wykonał dla kilku dobrze dobranych serii warstw (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (001).

W rozdziałach 3.1.1 i 3.1.2 przedstawione są wyniki pomiarów optycznych i magnetycznych dla warstw o dosyć niskiej koncentracji Mn (poniżej 1.6 % at.) w ważnym obszarze przejściowym pomiędzy fazą paramagnetyczną (domieszkową) a superparamagnetyczną i ferromagnetyczną.

Rozdział 3.2 poświęcony jest zbadaniu wpływu wygrzewania (redukującego koncentrację niepożądanych defektów międzywęzłowych Mn_I i zwiększającego koncentrację dziur oraz temperaturę Curie przejścia do fazy ferromagnetycznej) na właściwości optyczne warstw (Ga,Mn)As z 6 % at. Mn.

W rozdziale 3.3 autor podejmuje ciekawą próbę zastosowania metody fotoodbicia do warstw (Ga,Mn)(As,Bi), które należą do tzw. silnie niedopasowanych stopów półprzewodnikowych z bardzo szybką redukcją przerwy energetycznej nawet przy małych koncentracjach izoelektronowej domieszki Bi (rzędu 1 % at.). Oczekuje się tu również wzmocnienia roli oddziaływania spinowo-orbitalnego.

Rozdział 3.4 dotyczy pomiarów fotoodbicia i elipsometrii dla warstw (Ga,Mn)As (od 1 do 6 % at. Mn) w obszarze spektralnym przejść optycznych w punkcie Λ na linii Γ -L strefy Brillouina (tj. znacznie powyżej przerwy energetycznej GaAs). Oczekuje się, że te przejścia optyczne są niezależne od szczegółowego położenia poziomu Fermiego w punkcie Γ .

To bardzo bogaty materiał doświadczalny zebrany przez doktoranta. Kluczowe znaczenie ma tu analiza wpływu Mn na widma fotoodbicia oraz widma rozpraszania Ramana. Dla każdej grupy zbadanych warstw autor dokonuje dobrego podsumowania graficznego w postaci modelu struktury pasmowej z uwzględnieniem akceptorowych stanów Mn^{2+} oraz ulokowanych w pobliżu środka przerwy energetycznej (podwójnie) donorowych stanów defektów rodzimych As_{Ga} (rys. 3.6, 3.13 i 3.23). Autor pokazuje, w szczególności, niemonotoniczną zależność podstawowych parametrów przerwy energetycznej E_0 czy E_G , wskazując jednocześnie na źródła takiej zależności: efekt Bursteina–Mossa, renormalizację przerwy energetycznej przez oddziaływania dziur przewodnictwa czy zmiany położenia poziomu Fermiego. W opinii autora, wszystkie poczynione obserwacje optyczne (także magnetyczne) mogą być w sposób spójny wyjaśnione w modelu z dziurami przewodnictwa obsadzającymi stany elektronowe wierzchołka pasma walencyjnego.

Analiza tych wyników pokazuje, że jak trudnym eksperymentalnym i koncepcyjnym problemem mierzy się autor. Ferromagnetyzm (Ga,Mn)As jest indukowany bardzo wysoką koncentracją dziur przewodnictwa i wymaga wprowadzenia kilku procent atomowych akceptorów Mn^{2+} będących jednocześnie źródłem lokalnych momentów magnetycznych. Wymaga to stosowania niskotemperaturowego wzrostu LT-MBE, co w konsekwencji prowadzi do bardzo wysokich (10^{20} cm^{-3}) koncentracji defektów rodzimych (międzywęzłowy mangan Mn_i czy „antypodstawieniowy” As_{Ga}). Choć metoda LT-MBE pozwala na wytworzenie warstw (Ga,Mn)As o znakomitej jakości strukturalnej, to defekty te są źródłem silnego nieporządku elektronowego i nie pozwalają na pełne wykorzystanie optycznych możliwości badań półprzewodników.

Uwaga dotycząca wszystkich podrozdziałów 3.1 - 3.4: podając zwykle 4 cyfry znaczące wyznaczonych wartości parametrów optycznych (tabele 3.2, 3.4, 3.5) autor nie dyskutuje jednak choćby szacunkowego błędu stosowanej procedury. Czytelnik nie może więc samodzielnie ocenić, czy obserwowane doświadczalnie niemonotoniczna zależność tych parametrów od koncentracji Mn jest zawsze poza zakresem niepewności pomiaru.

Rozdział 4 stanowi podsumowanie wyników pracy doktorskiej uzyskanych dla szeregu dedykowanych warstw (Ga,Mn)As wraz z dyskusją wkładu tych obserwacji doświadczalnych do odpowiedzi na kluczowe pytanie postawione na początku pracy, a dotyczące źródeł (pasmowych lub domieszkowych) przewodnictwa typu p tego materiału, mechanizmu ferromagnetyzmu i natury podstawowych przejść optycznych w funkcji koncentracji akceptorowej domieszki Mn.

To dosyć długie omówienie zrealizowanych badań i ich interpretacji w modelu pasmowym nie jest, niestety, zakończone syntetycznym, autorskim podsumowaniem głównych osiągnięć naukowych rozprawy.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i została przygotowana starannie. Dostrzegłem tylko kilka niezgrabnych form językowych. W rozprawie doktorskiej autor wykorzystuje rysunki zamieszczone w oryginalnych publikacjach, których jest współautorem. Podpisy pod rysunkami informują, że uzyskał na to zgodę odpowiednich wydawców (AIP Publishing lub APS).

Należy stwierdzić, że mgr Łukasz Gluba podjął i z sukcesem zrealizował wartościowy projekt badawczy stanowiący ważny wkład do zrozumienia natury przewodnictwa typu p,

mechanizmu oddziaływań ferromagnetycznych indukowanych nośnikami ładunku i właściwości optycznych warstw (Ga,Mn)As. Jest to obecnie najważniejszy materiał łączący dobre właściwości ferromagnetyczne i półprzewodnikowe w postaci jednorodnej cienkiej warstwy epitaksjalnej na komercyjnym podłożu GaAs - układzie epitaksjalnym rozważanym jako jedna z nowych heterostruktur spintronicznych.

Praca doktorska mgr. Łukasza Gluby zawiera szereg bardzo wartościowych wyników badawczych, które można ująć następująco:

- zbudowanie układu optycznego do pomiarów fotoodbicia w obszarze spektralnym przerwy energetycznej GaAs i wyższych energii;
- przeprowadzenie pomiarów zależności spektralnych fotoodbicia w szeregu warstw (Ga,Mn)As i (Ga,Mn)(As,Bi) i opracowanie metod ilościowej analizy tych widm w celu wyznaczenia parametrów optycznych;
- zidentyfikowanie w pomiarach rozpraszania Ramana wzbudzeń sprzężonych modów fononów optycznych i plazmonów i wykorzystanie tego efektu do określania koncentracji nośników w warstwach o różnych właściwościach elektrycznych;
- dokonanie analizy wyników pomiarów optycznych i magnetycznych w celu weryfikacji konkurencyjnych modeli struktury pasmowej (Ga,Mn)As oraz wskazanie na zgodność tych obserwacji doświadczalnych z modelem pasma walencyjnego dla dziur przewodnictwa.

Warto także podkreślić, że mgr. Łukasz Gluba ma już bardzo dobry dorobek publikacyjny w postaci 8 prac oryginalnych opublikowanych w latach 2013 - 2021 w prestiżowych czasopismach fizycznych: *Physical Review B* (2018, 2021), *Applied Physics Letters* (2014, dwie prace) i *Journal of Applied Physics* (2014). Tematyka 5 z tych prac jest ściśle związana z przedmiotem rozprawy doktorskiej, a w dwóch pracach doktorant jest pierwszym autorem.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Łukasza Gluby pt. „Impurity band vs. valence band as the origin of itinerant holes in ferromagnetic (Ga,Mn)As” bardzo dobrze spełnia wymogi ustawowe stawiane pracom doktorskim z fizyki i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

Touven Stouy