

Prof. dr hab. Tomasz Story
Instytut Fizyki PAN
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Beaty Brodowskiej pt. -
„Magnetyczne i transportowe własności wybranych półprzewodników
grupy IV-VI i III-V zawierających mangan”**

Praca doktorska mgr Beaty Brodowskiej poświęcona jest półprzewodnikom półmagnetycznym rodzin IV-VI i III-V z Mn. Autorka podejmuje kompleksowy program badawczy obejmujący wszechstronne zbadanie właściwości magneto-transportowych oraz magnetycznych tych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem dwóch bardzo ważnych efektów elektrycznych obserwowanych w półprzewodnikach ferromagnetycznych: ujemnego magneto-oporu i anomalnego efektu Halla. Tematyka pracy jest bezpośrednio związana z kluczowymi kierunkami współczesnych badań w dziedzinie spintroniki półprzewodnikowej, w której sprzężenie właściwości magnetycznych z elektrycznymi i optycznymi stanowi podstawę nowych funkcji elektronicznych, np. układów, w których namagnesowanie może być kontrolowane elektrycznie. Wybór półprzewodników półmagnetycznych rodziny IV-VI z bazowymi materiałami $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ jest dobrze uzasadniony ich modelowym charakterem, dobrze zrozumianymi własnościami magnetycznymi i unikatowymi możliwościami kontroli stanu ferromagnetycznego poprzez zmianę koncentracji nośników lub koncentracji jonów magnetycznych. W materiałach tych obserwuje się także silne spinowe zjawisko elektryczne - anomalny efekt Halla. Dla skutecznego podjęcia tego tematu badawczego ważne znaczenie miało bardzo duże doświadczenie Oddziału Fizyki Półprzewodników IF PAN w wytwarzaniu półprzewodników IV-VI z jonami Mn oraz dostępne doświadczalne metody badania właściwości elektrycznych i magnetycznych tych materiałów. Istotnym uzupełnieniem zbioru badanych materiałów spintronicznych są cienkie warstwy $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, półprzewodników ferromagnetycznych z najbardziej intensywnie aktualnie badanej rodziny półprzewodników III-V z Mn.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr Beaty Brodowskiej było zbadanie zjawiska magneto-oporu i anomalnego efektu Halla w półprzewodnikach ferromagnetycznych, w których kluczowe parametry fizyczne (koncentracja nośników i koncentracja jonów magnetycznych) mogą być zmieniane w szerokim zakresie wielkości, zwykle nie osiągalnym w układach metalicznych. Oczekiwano, że pozwoli to na dokonanie doświadczalnej weryfikacji szeregu nowych koncepcji teoretycznych w tej ważnej poznawczo i aplikacyjnie dziedzinie badań spintronicznych.

Badane w recenzowanej rozprawie doktorskiej kryształy masywne SnMnTe zostały wytworzone metodą Bridgmana w Oddziale Fizyki Półprzewodników IF PAN, a kryształy GeMnTe i SnMnTe z jonami ziem rzadkich w oddziale Instytutu Badań Materiałowych NAN Ukrainy w Czerniowcach, przy wykorzystaniu tej samej metody technologicznej. Cienkie warstwy InMnSb i GaMnAs wyhodowano metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Notre Dame (USA). Kluczowe dla rozprawy badania magneto-transportowe i magnetyczne autorka wykonała pod opieką naukową promotora, prof. dr. hab. Witolda Dobrowolskiego, w Oddziale Fizyki Półprzewodników IF PAN, w którym jest aktualnie zatrudniona.

Rozprawa zawiera wprowadzenie i 12 rozdziałów zorganizowanych w 5 części.

W części I (rozdziały 1-4) krótko przedstawione są techniki badawcze wykorzystywane przez autorkę do charakteryzacji struktury krystalicznej i chemicznej materiałów (przede wszystkim: rentgenowska analiza fluorescencyjna i metoda dyfrakcji promieni X), prowadzenia pomiarów transportowych w silnych polach magnetycznych (do 13 T) w szerokim zakresie temperatur (1.5-180 K), a także pomiarów namagnesowania i zmiennej polowej podatności magnetycznej wykonanych w IF PAN przy użyciu magnetometru firmy Lake Shore i w laboratorium CNRS w Tuluzie (magnetooptycznym magnetometrem Kerra).

Część II (rozdziały 5-7) poświęcona jest omówieniu podstawowych własności strukturalnych, elektrycznych i magnetycznych badanych materiałów.

Struktura krystaliczna i elektronowa kryształów półprzewodników półmagnetycznych rodziny IV-VI SnMnTe i GeMnTe z jonami ziem rzadkich Er, Eu i Yb omówiona jest w rozdziale 5, w szczególności z próbą doświadczalnej weryfikacji istnienia w tych materiałach wielu faz krystalicznych. Podana jest także podstawowa charakterystyka metody otrzymywania, struktury krystalicznej i elektronowej cienkich warstw epitaksjalnych półprzewodników III-V z Mn, InMnSb i GaMnAs.

W rozdziale 6.1 podane są wyniki charakteryzacji magnetycznej kryształów na bazie SnMnTe i GeMnTe metoda pomiaru temperaturowej zależności podatności magnetycznej i polowej zależności namagnesowania. Wyznaczono, w szczególności, temperaturę Curie przejścia fazowego paramagnetyk-ferromagnetyk. Omówiony jest także model RKKY ferromagnetyzmu półprzewodników IV-VI z Mn. Własności magnetyczne warstw InMnSb i GaMnAs przedstawione są w rozdziale 6.2 (pomiar namagnesowania magnetometrem nadprzewodnikowym SQUID i magnetooptycznym magnetometrem Kerra MOKE).

Wyniki podstawowych pomiarów transportowych (efektu Halla i przewodnictwa elektrycznego) kryształów masywnych SnMnTe i GeMnTe oraz warstw InMnSb w funkcji temperatury przedstawione są w rozdziale 7, w którym zamieszczono także tabele z wyznaczonymi podstawowymi parametrami elektrycznymi tych materiałów: koncentracją nośników ładunku, ruchliwością nośników i przewodnictwem elektrycznym.

W części III (rozdziały 8-9) przedstawiono podstawowe koncepcje teoretyczne ważne dla interpretacji anomalnego efektu Halla (rozdział 8) i magneto-oporu (rozdział 9). Autorka z dużą wnikliwością omawia, w ujęciu historycznym, takie „stare” koncepcje fizyczne jak rozpraszanie typu „*skew scattering*” czy też mechanizm „*side jump*” oraz nowe idee związane z tzw. fazą Berry’ego. Po szczegółowym omówieniu różnego rodzaju efektów magneto-oporowych obserwowanych w ciałach stałych, doktorantka prezentuje w rozdziale 9 teorię Majumdera-Littlewooda, rozpraszania na fluktuacjach magnetycznych. Ten model teoretyczny będzie w części IV wykorzystany do analizy wyników własnych doktorantki.

Kluczowe wyniki badawcze recenzowanej pracy doktorskiej zostały przedstawione w części IV (rozdziały 10-12). W rozdziale 10.1 przedstawiono wyniki analizy anomalnego efektu Halla w kryształach SnMnTe i GeMnTe. Na podstawie wykonanych przez doktorantkę, w szerokim zakresie pól magnetycznych i temperatur, pomiarów elektrycznych i magnetycznych wyznaczono temperaturową zależność anomalnej stałej Halla dla dużego zbioru próbek z różną koncentracją Mn i domieszek ziem rzadkich. W rozdziale 10.2 podana jest krótka charakterystyka anomalnego efektu Halla w warstwach InMnSb.

W rozdziale 11.1 autorka przedstawia wyniki pomiarów i analizy magneto-oporu w kryształach SnMnTe i GeMnTe, identyfikując zarówno charakterystyczny dodatni magneto-opór orbitalny jak i ujemny magneto-opór związany z rozpraszaniem zależnym od spinu. Wyniki analizy magneto-oporu w warstwach InMnSb przedstawione są w rozdziale 11.2.

Podsumowaniem tej części rozprawy jest zamieszczony w rozdziale 11.3 rysunek 11.9, który przedstawia zależność (unormowanego) magneto-oporu od uniwersalnego parametru $n\xi_0^3$, gdzie n jest koncentracją nośników a ξ_0 miarą średniej odległości pomiędzy jonami

magnetycznymi. Zbadane przez doktorantkę materiały istotnie uzupełniają tę, zaproponowaną przez Majumdera i Littlewooda, klasyfikację zachowania magneto-oporu w obszarze przejścia paramagnetyk-ferrromagnetyk dla bardzo różnych klas przewodzących materiałów ferromagnetycznych.

Podsumowanie całej rozprawy doktorskiej znajduje się w rozdziale 12. Niestety, ma ono znacznie bardziej charakter (użytecznego) streszczenia niż syntezy wykonanych przez autorkę badań.

Część V zawiera dodatki, w których omówione są techniczne szczegóły prowadzenia i analizy prac doświadczalnych.

Badania wykonane w ramach recenzowanej pracy doktorskiej przyniosły szereg wartościowych rezultatów, a najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Beaty Brodowskiej można krótko podsumować następująco.

1. Zrealizowanie szerokiego, spójnego programu pomiarów magneto-oporu, efektu Halla oraz namagnesowania i wyznaczenie temperaturowej i polowej zależności tych efektów dla dużej grupy różnorodnych półprzewodników półmagnetycznych.
2. Istotne poszerzenie uniwersalnego diagramu magneto-oporu przewodzących materiałów ferromagnetycznych w zależności od koncentracji nośników i koncentracji jonów magnetycznych, szczególnie dla silnie rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych z bardzo wysoką koncentracją dziur przewodnictwa.
3. Wykonanie doświadczalnej analizy anomalnego efektu Halla w półprzewodnikach półmagnetycznych na bazie kryształów SnMnTe i GeMnTe w świetle zarówno starych i nowych (tzw. faza Berry'ego) modeli fizycznych tego intrygującego efektu.

Lektura pracy nasuwa także przedstawione poniżej uwagi.

1. Rys. 5.5 (str. 31) przedstawia ważną dla rozprawy informację na temat analizy wielofazowości strukturalnej badanych materiałów. Brak jest jednak jasnej dyskusji tych wyników pomiarów dyfrakcji promieni X, podpis zaś mylnie stwierdza, że są to widma rozpraszania rentgenowskiego.
2. Wyniki silno polowych pomiarów namagnesowania warstw InMnSb metodą Kerra (rys. 6.9, str. 47) są raczej typowe dla rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych. Zastosowanie funkcji Brillouina-Gaja (opisującej układy paramagnetyczne) do opisu zależności $M(H)$ w InMnSb (rys. 6.10) nie ma tu dobrego uzasadnienia.
3. Choć autorka dosyć szczegółowo opisuje stosowane metody pomiarowe, to nie podaje, ważnej dla wniosków z analizy zależności $R_S(T)$ na rys. 10.3 i 10.4 (str. 76-77), informacji o błędzie wyznaczenia anomalnej stałej Halla.
4. Podane na str. 40 wyrażenia opisujące prawo Curie-Weissa zawierają szereg pomyłek: we wzorze (6.4) „y” powinno być zastąpione przez „x”; we wzorze (6.6) brak jest czynnika $1/3$; we wzorze (6.7) ułamek jest niepotrzebny, a także brakuje czynnika $2/3$.
5. Na str. 84, w wyrażeniu (11.2) dla wektora falowego Fermiego należy podstawiać koncentrację nośników w jednej dolinie energetycznej, a nie całkowitą koncentrację wyznaczaną w pomiarach efektu Halla.

6. Na str. 86, we wzorze na namagnesowanie nasycenia, wyrażenie dla N nie powinno zawierać koncentracji jonów x, a Z powinno oznaczać liczbę miejsc kationowych (a nie liczbę atomów) w komórce elementarnej.

Praca napisana w sposób dobrze uporządkowany z czytelnymi rysunkami, zawiera jednak bardzo dużo potknięć edytorskich, w szczególności:

1. W rozprawie są aż trzy pisownie nazwiska Brillouin (np. str. 32, 33, 35: - jedna dobra (na str. 46 i 48));
2. Str. 5: „rozcieńczone półprzewodniki półmagnetyczne”, powinno być „...magnetyczne”;
3. Str. 36: Sb₂ to molekula antymonu, a nie antymonek;
4. Str. 41: brak czynnika 10⁻⁷ w podanej wartości podatności magnetycznej;
5. Str. 46: wielkość x ma tu jednocześnie dwa znaczenia: skład chemiczny i argument funkcji Brillouina;
6. Str. 48: podpis pod rys. 6.10 podaje, że przedstawiono kąt skręcenia Kerra, nie może być więc podawany w mV;
7. Str. 83: „rozpraszanie ... na wyizolowanych jonach magnetycznych” powinno być „...na izolowanych...”.

Niezależnie od powyższych uchybień, należy podkreślić, że mgr B. Brodowska w swojej pracy doktorskiej zrealizowała wartościowy program doświadczalnych badań właściwości magneto-transportowych i magnetycznych szeregu półprzewodników półmagnetycznych z rodzin IV-VI i III-V z Mn. Do badań kryształów masywnych i cienkich warstw doktorantka umiejętnie zastosowała techniki pomiarów magneto-transportowych (efekt Halla, magneto-opór) i magnetycznych (zmienna polowa podatność magnetyczna, namagnesowanie). Wskazuje to na dobre opanowanie przez doktorantkę metod doświadczalnych stosowanych w badaniach półprzewodników magnetycznych. Należy stwierdzić, że szereg wyników uzyskanych przez doktorantkę, w szczególności w zakresie uniwersalnego (dla bardzo szerokiej klasy materiałów przewodzących) zachowania magnetooporu w obszarze przejścia paramagnetyk-ferromagnetyk, jest istotnym wkładem do tego bardzo aktywnie rozwijanego nurtu badań spintronicznych.

Wyniki badawcze uzyskane przez doktorantkę mają już swoje odzwierciedlenie w 6 pracach opublikowanych w międzynarodowych czasopismach i wydawnictwach fizycznych.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Beaty Brodowskiej pt. „Magnetyczne i transportowe własności wybranych półprzewodników grupy IV-VI i III-V zawierających mangan” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.



Tomasz Stary