

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Łukasza Kilańskiego  
pt. „Magnetyzm półprzewodników o strukturze  $\text{CuFeS}_2$  oraz  $\text{NaCl}$  na  
przykładach  $(\text{Cd,Zn})\text{MnGeAs}_2$  oraz  $\text{GeSnMnEuTe}$ ”**

Praca doktorska Pana mgr Łukasza Kilańskiego pt. „Magnetyzm półprzewodników o strukturze  $\text{CuFeS}_2$  oraz  $\text{NaCl}$  na przykładach  $(\text{Cd,Zn})\text{MnGeAs}_2$  oraz  $\text{GeSnMnEuTe}$ ” dotyczy badań właściwości wymienionych w tytule pracy materiałów, ze szczególnym naciskiem na właściwości magnetyczne i transport elektronowy w polu magnetycznym.

Charakteryzowane w pracy materiały należą do szerokiej klasy tzw. półprzewodników półmagnetycznych, których badania rozpoczęły się w latach siedemdziesiątych i które w obecnej chwili przeżywają swoją drugą młodość - cieszą się dużym zainteresowaniem naukowym ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne w spintronice. Tematyka półprzewodników półmagnetycznych należy do polskich specjalności naukowych – polskie grupy badawcze mają duży wkład zarówno do technologii, jak i badań tej klasy materiałów. 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 (Bastard et al., 1978, Pastor et al., 1979) i magneto-transportowe (Jaczyński et al., 1979), będące rezultatem oddziaływania wymiany jonów  $\text{Mn}^{2+}(d^5)$  ze swobodnymi nośnikami pasmowymi. Ponad dwadzieścia lat temu po raz pierwszy Story et al. zaobserwowali ferromagnetyzm w jednym z półprzewodników półmagnetycznych, a mianowicie w  $\text{PbSnMnTe}$ , 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 – niesłuchanie istotne dla dzisiejszych prac 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, szacująca temperatury Curie dla różnych półprzewodników półmagnetycznych, dała nowy bodziec do poszukiwań półprzewodników ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej. Raportowane wartości temperatur Curie w ostatnim dziesięcioleciu obejmują około 50 różnych półprzewodników półmagnetycznych grupy IV, III-

V, II-VI, IV-VI, II-IV-V<sub>2</sub> i tlenków. Podstawowe pytania dotyczą natury fazy ferromagnetycznej oraz mechanizmu odpowiedzialnego za właściwości magnetyczne. Widać zatem, że tematyka badań półprzewodników półmagnetycznych, podjęta przez mgr Łukasza Kilańskiego, jest w ostatnich latach intensywnie rozwijana w wielu laboratoriach świata. Warty podkreślenia jest więc fakt, iż badania podjęte przez Pana mgr Łukasza Kilańskiego znajdują się na froncie badań fizyki półprzewodników prowadzonych na świecie, są bardzo aktualne i stanowią wkład do zrozumienia tej klasy materiałów.

W swojej pracy doktorskiej Pan mgr Łukasz Kilański badał cztery związki chemiczne, dwa należące do grupy II-IV-V<sub>2</sub> - kryształy Zn<sub>1-x</sub>(Mn,Co)<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> i Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> oraz dwa należące do grupy IV-VI, którymi były kryształy Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te oraz Ge<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>Te. Jako podstawowy cel pracy założył zbadanie wpływu zawartości jonów paramagnetycznych (Mn, Co i Eu) na właściwości strukturalne, magnetyczne i transportu elektronowego. Zbadał kilkadziesiąt kryształów, różniących się zawartością jonów paramagnetycznych. Wykorzystał szereg metod badań strukturalnych (EDXRF, XRD, mikroskopię elektronową, EDS, spektroskopię anihilacji pozytronów), badań właściwości magnetycznych (magnetometria statyczna, dynamiczna, magnetyczny rezonans jądrowy) i wreszcie metody transportu i magnetotransportu elektronowego. Większość z naprawdę imponującej ilości eksperymentów przeprowadził samodzielnie. Dokonał również analizy bardzo bogatych wyników pomiarowych w oparciu o wybrane modele teoretyczne, co pozwoliło mu dyskutować prawdopodobne mechanizmy odpowiedzialne za właściwości magnetyczne badanych związków.

W rozprawie doktorskiej Pana mgr Łukasza Kilańskiego znajdujemy kolejno:

1. Wstęp, w którym Autor przedstawia skrótowo przedmiot pracy, jej cel oraz w ogólnym zarysie zawartość pracy.
2. Opis podstawowych właściwości badanych kryształów półprzewodnikowych, stosowane metody eksperymentalne i modele teoretyczne.
3. Prezentację wyników badań właściwości strukturalnych, magnetycznych i transportu elektronowego związków półprzewodnikowych z grupy II-IV-V<sub>2</sub> o strukturze chalkopirytu, zawierających jony metali przejściowych (Mn, Co) i analizę tych wyników.

Na jej podstawie Autor mógł stwierdzić pogarszanie się jakości strukturalnej, szczególnie w przypadku Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> wraz ze wzrostem ilości Mn (maksymalne x=0.051), w którym to związku widoczne były również znaczne odstępstwa od stechiometrii. Badane materiały zawierały wytrącenia MnAs (poza Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> o x<0.06), związku ferromagnetycznego powyżej temperatury pokojowej, które okazały się decydujące o właściwościach magnetycznych. Obecność klastrów MnAs,

widoczna metodą dyfrakcji rentgenowskiej, potwierdzona została również w pomiarach magnetycznego rezonansu jądrowego. Autor pracy stwierdził, że kryształy  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  były typu n, zaś kryształy  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  typu p i w obu przypadkach nie występował anomalny efekt Halla. Ponadto w ferromagnetycznych kryształach  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  obserwowany znaczny ujemny magnetoopór (wielkości  $-50\%$  w temperaturach helowych) zinterpretował analogicznie do znanego ze struktur metalicznych efektu gigantycznego magnetooporu, związanego z występowaniem ferromagnetycznych wytrąceń MnAs. Oszacowana stała oddziaływania ziaren ferromagnetycznych była niska i tłumaczyła szybki zanik ujemnego magnetooporu ze wzrostem temperatury. Natomiast w próbkach  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  autor obserwował duży dodatni magnetoopór ( $300\%$  w temperaturach helowych), związany z nieporządkiem magnetycznym stopu.

4. Prezentację wyników badań właściwości strukturalnych, magnetycznych i transportu elektronowego związków półprzewodnikowych z grupy IV-VI o strukturze soli kuchennej, zawierających jony metali przejściowych (Mn, Eu) i analizę tych wyników.

Na jej podstawie Autor mógł stwierdzić dobrą jakość krystalograficzną badanych związków  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  oraz  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ , nawet dla znacznych ilości jonów paramagnetycznych, sięgających prawie  $10\%$ . Nie znalezione zostały wytrącenia obcych faz, choć niektóre wyniki mogą sugerować ich obecność. W pomiarach pozytronowych mgr Łukasz Kilański stwierdził istnienie luk pojedynczych i luk podwójnych ze znacznie większą koncentracją tych ostatnich w przypadku kryształów  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ . Dla  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  obserwował stan szkła spinowego w zakresie temperatur  $10 - 45\text{K}$ . Natomiast w przypadku  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$  stwierdził dwa magnetyczne przejścia fazowe: ferromagnetyk – szkło spinowe w zakresie temperatur  $85-145\text{K}$  oraz przejścia paramagnetyk-ferromagnetyk w zakresie temperatur  $130-150\text{K}$ . Nie stwierdził rosnącej zależności temperatury Curie dla  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$  ze wzrostem zawartości domieszek paramagnetycznych stopie, co wskazywało jednak na prawdopodobną obecność klastrów magnetycznych. Wszystkie badane kryształy z omawianej grupy okazały się półprzewodnikami typu p o bardzo dużych koncentracjach nośników i metalicznym charakterze przewodnictwa; występował w nich również anomalny efekt Halla. Autor pracy znalazł niewielki ujemny magnetoopór (kilka procent) w niskich temperaturach, którego amplituda rosła ze wzrostem zawartości domieszek paramagnetycznych w stopie. W wyższych temperaturach obserwował jedynie dodatni magnetoopór.

5. Podsumowanie wraz z propozycją Autora możliwych kierunków dalszych badań.

Praca Pana mgr Łukasza Kilańskiego zawiera niesłychanie dużo materiału doświadczalnego, więcej niż w typowych pracach doktorskich. Zmierzonych zostało dużo próbek przy zastosowaniu wielu metod eksperymentalnych. Pan Łukasz otrzymał bardzo dużo interesujących, nowych wyników dla ciekawych materiałów, nie będących klasycznymi półprzewodnikami półmagnetycznymi. Dzięki recenzowanej pracy doktorskiej znalezione zostało wiele podstawowych właściwości magnetycznych i transportu elektronowego badanych materiałów. Przeprowadzona została bogata analiza wyników - i to należy ocenić wysoko. Szczególnie interesujące jest stwierdzenie występowania ujemnego magnetooporu, który został zinterpretowany analogicznie do znanego ze struktur metalicznych efektu gigantycznego magnetooporu, gdzie miejsce ferromagnetycznego metalu zajmują ferromagnetyczne wytrącenia MnAs, zaś rolę niemagnetycznego metalu pełni matryca półprzewodnikowa. Uważam, że badanie tego zjawiska powinno być mocno eksploatowane. W szczególności wydaje się interesujące określenie, dla jakiej wielkości ziaren ferromagnetycznych oraz jakiej ich gęstości ma miejsce ujemny magnetoopór. Dodatkowo istotne jest określenie warunków, jakie musi spełniać matryca półprzewodnika. Jest to niesłychanie interesujące zjawisko fizyczne, w szczególności, iż wydaje się, że wielkości obiektów są większe niż przekładek w metalicznych strukturach, wykazujących efekt gigantycznego magnetooporu, a zatem rodzi się pytanie: skąd większy zasięg oddziaływań porządkujących magnetycznie. Ważnym wynikiem pracy jest również wykazanie dobrej rozpuszczalności domieszek magnetycznych w półprzewodnikach grupy IV-VI, co jest istotne dla poszukiwań magnetyzmu tej klasy półprzewodników, mogącego znaleźć praktyczne zastosowanie.

Głównym mankamentem pracy, pomimo zastosowania naprawdę imponującej liczby technik eksperymentalnych, jest brak pewnego porządku w zrozumieniu badanego materiału i w prezentacji tego zrozumienia. W szeregu miejscach wnioski są zbyt płytkie, niepełne, bez poparcia eksperymentalnego lub wręcz sprzeczne z wynikami eksperymentalnymi. Recenzent nie chciałby zostawiać wrażenie, że niepełna interpretacja przeważa w pracy - w pracy jest bardzo dużo wyników dyskutowanych poprawnie. Jednak Autorowi w szeregu momentach zabrakło rzeczowego podejścia do badanego materiału. Praca doktorska dotyczyła badań wielu materiałów z określonego zakresu koncentracji domieszek paramagnetycznych. Recenzent wolałby badanie nawet mniejszej grupy materiałów, natomiast przy użyciu próbek odniesienia bez jonów magnetycznych, czy z ich koncentracją na poziomie domieszkowym. Tylko wtedy można lepiej zrozumieć mikroskopową naturę transportu, czy magnetyzmu - określić główne centra odpowiedzialne za przewodnictwo materiału, za kompensację, czy czasy życia pozytronów, w szczególności zobaczyć, jak wprowadzenie jonów magnetycznych modyfikuje przewodnictwo, czy pułapkowanie nośników. W przypadku badanych

związków należy brać pod uwagę Mn jako źródło dziur, co w żadnym miejscu pracy nie jest dyskutowane. Skoro Autor zauważył, że w materiałach obecne muszą być wytrącenia, to aż prosi się o zastosowanie techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej, aby je zobaczyć, zidentyfikować, ocenić strukturę i rozmiary i dopiero wtedy dyskutować ich wpływ na właściwości magnetyczne. W pierwszej klasie wybranych materiałów, tzn. z grupy II-IV-V<sub>2</sub> Autor ma wyraźnie do czynienia z ferromagnetycznymi wytrąceniami oraz matrycą z jonami paramagnetycznymi. Dlatego wydaje się niezrozumiałe pomijanie wkładu paramagnetycznego w dyskusji właściwości magnetycznych układu, jak również ewentualnych zachowań superparamagnetycznych zespołu ferromagnetycznych wytrąceń. Brak nasycenia krzywych namagnesowania może mieć prosty związek z paramagnetyzmem materiału matrycy. Bardzo niepełne są dyskusje transportu elektronowego. Dotyczy to wszystkich badanych materiałów, z obu klas. Autor nie zamieszcza wyników pomiarów ruchliwości w funkcji temperatury, które w prosty sposób mogą wskazać obszary spodziewanego przecież transportu hoppingowego (wysokie koncentracje jonów magnetycznych!) i wyjaśnić anomalne zachowania temperaturowe koncentracji. Dyskusje dwunośnikowego transportu elektronowo-dziurowego w sytuacji, gdy koncentracje nośników są na poziomie 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup> dziur wydają się nie mieć realnych podstaw. Autor nie zastanawia się, jak możliwa jest obserwacja przewodnictwa, które identyfikuje jako metaliczne, w próbce o koncentracji 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> nośników. Podobnie słabe argumenty wyłuskać można w dyskusji pomiarów technikami anihilacji pozytronów – sugerowana obecność neutralnych luk arsenowych w kryształach o wysokim przewodnictwie typu p w sytuacji, gdy jak słusznie pisze Autor - luka arsenowa jest donorem, jest nieporozumieniem. W drugiej klasie wybranych materiałów, tzn. z grupy IV-VI, Autor widzi silne przewodnictwo metaliczne, o którym pisze (str.156) „Otrzymane wyniki wskazują, że powyższe dwa typy defektów punktowych były odpowiedzialne z elektryczną kompensacją kryształów.”, nie podając żadnych argumentów za swoim stanowiskiem.

Praca napisana jest dość dobrym językiem. Rzadkością są sformułowania niepoprawne w języku polskim (np. permanentne używanie słowa „własności”, zamiast „właściwości”, sformułowania typu „adiabatyzowanie przestrzeni” str. 32, czy „Maksymalny stosunek między obiema wielkościami...” str. 147) Bardzo pomocne i nadające pracy przejrzystość są podsumowania – zarówno właściwości poszczególnych związków, jak i związków z danej grupy i wreszcie całości badanych materiałów. Docenić należy też szatę graficzną – większość rysunków jest czytelna, choć Autor przedstawia na nich często wiele wykresów dotyczących różnych próbek. Pod względem stylistycznym praca jest praktycznie bez zarzutu – myśli sformułowane ładnie i zrozumiale po polsku. Niestety znalazłam sporo tzw. literówek, a nawet błędy ortograficzne (str. 18, 125)!

Z obowiązku recenzenta wspomnieć muszę o kilku drobniejszych błędach merytorycznych, które znalazłam w pracy:

- Na stronie 19 (rys. 1.3) Autor przedstawia schemat struktury pasmowej badanych kryształów należących do grupy II-IV-V<sub>2</sub> oraz IV-VI, wykreślając pasma jako fragmenty okręgów (nie parabol!) i to o takich samych promieniach, co sugeruje równość mas efektywnych nośników dla wszystkich pasm.
- Nie rozumiem, co Autor miał na myśli pisząc; „poszerzenie dopplerowskie energii fotonu emitowanego w trakcie anihilacji o wartość rzutu momentu pędu elektronu na kierunek emitowanego fotonu” - str. 32
- Autor używa niepoprawnych sformułowań o „przykładanym prądzie elektrycznym do próbek” (np. str. 30)
- Str. 89 – Autor uważa, że niski stan spinowy Mn może jedynie wynikać z braku obsadzenia miejsc kationowych, co jest nieprawdą, bo w miejscach kationowych stan spinowy Mn zależy od położenia poziomu Mn względem struktury pasmowej, a zatem w konkretnym kryształcie stan spinowy Mn zależy od położenia poziomu Fermiego
- Drobne błędy we wzorach (3.5), (3.16), (3.17), (3.32)
- Str.56 błędne numery rysunków
- Str. 77 błędne sformułowanie: „...są neutralnie naładowane..”
- błędne sformułowanie str. 57; :”Potwierdzały to pomiary w niskich temperaturach, w których składowa antyferromagnetyczna układu znikła.”
- Rys. 5.7 – co oznaczają sformułowania „zamknięte symbole” i „otwarte symbole”?
- Str. 86/87 – zupełnie niezrozumiały jest dla mnie fragment „Pomiary oporności właściwej... w przypadku tych dwóch kryształów”
- Rys. 5.14b brak podpisu
- Str.106 –niezrozumiałe zdanie „Znaczne koncentracje... luki anionowej (powyżej 2eV)[37].”
- Str. 142 w dolnej części błędy, które czynią tekst niezrozumiałym
- Str. 133 – nie są mi znane powody, dlaczego Autor pisze o jednym z kryształów, że ma znacząco różny skład chemiczny
- Str. 136 – niezrozumiałe zdanie „Prawdopodobnie... krystalicznej półprzewodnika.” i do końca akapitu trudny do zrozumienia tekst.
- Str.163 – błąd w zdaniu „Ze względu na niskie... dla Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te.”

Są to jednak uchybienia, które nie podważają znacząco wartości przedstawionej mi do recenzji pracy. Szkoda, że Autor nie wystrzegł się tych uchybień, szkoda, że szereg pomiarów i ich interpretacja jest niedopracowana, bo bogactwo materiału pracy jest w moim odczuciu imponujące, a wspomniane niedociągnięcia rzutują jednak na pełny obraz pracy. Wytyczając kierunki

dalszych badań nie można zatem zapomnieć o uzupełnieniach, prowadzących do głębszego zrozumienia absolutnie podstawowych właściwości badanych materiałów.

Podsumowując swoją recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska Pana mgr Łukasza Kilańskiego wnosi szereg nowych informacji dotyczących właściwości materiałów grup II-IV-V<sub>2</sub> oraz IV-VI z jonami magnetycznymi i spełnia warunki stawiane pracom doktorskim oraz podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i tytule w zakresie sztuki. Zgodnie z Artykułem 13 tej Ustawy praca została przygotowana pod opieką promotora i stanowi oryginalne rozwinięcie problemu naukowego w zakresie badań właściwości grupy kryształów półmagnetycznych oraz wykazuje spore możliwości eksperymentalne i przygotowanie teoretyczne Pana mgr Łukasza Kilańskiego w zakresie właściwości strukturalnych, magnetycznych i transportowych półprzewodników.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Łukasza Kilańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 7maja 2010 r.

*Marie Remińska*