

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

**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 mgr. Łukasza Kilańskiego dotyczy dwóch grup półprzewodników półmagnetycznych: rodziny IV-VI z magnetycznymi jonami Mn (materiał bazowy  $\text{GeMnTe}$ ) oraz rodziny II-IV- $\text{V}_2$  ( $\text{CdGeAs}_2$  i  $\text{ZnGeAs}_2$ ) z jonami Mn oraz Co. Autor podjął bardzo szeroki program doświadczalnych badań kryształów masywnych obejmujący: charakteryzację strukturalną i chemiczną materiałów, zbadanie właściwości magnetycznych i magneto-transportowych a także zastosowanie metody pozytronowej spektroskopii anihilacyjnej do analizy defektów rodzimych (luk) w tych materiałach. Tematyka pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w jeden z głównych kierunków badawczych współczesnej spintroniki półprzewodnikowej związany z poszukiwaniem nowych półprzewodników ferromagnetycznych funkcjonalnych elektrycznie lub optycznie w wysokich temperaturach.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr. Łukasza Kilańskiego było zbadanie i porównanie kluczowych właściwości magnetycznych i elektrycznych (magneto-opór, anomalny efekt Halla) w wybranych półprzewodnikach półmagnetycznych z dwóch ważnych grup materiałów: półprzewodników IV-VI z Mn, w których takie parametry fizyczne jak koncentracja nośników i koncentracja jonów magnetycznych mogą być niezależnie zmieniane oraz półprzewodników II-IV- $\text{V}_2$  z Mn - słabo zbadanym, ważnym analogu półmagnetyków z rodziny III-V. W przypadku materiałów IV-VI autor szczególną uwagę zwrócił na ważny problem możliwości istnienia w tych materiałach zarówno fazy ferromagnetycznej jak i fazy szkła spinowego, natomiast w przypadku półmagnetyków II-IV- $\text{V}_2$  podjął cenną i udaną próbę weryfikacji mechanizmu generacji stanu ferromagnetycznego w tych materiałach powyżej temperatury pokojowej.

Badane w recenzowanej rozprawie doktorskiej kryształy masywne ( $\text{Ge,Sn,Mn}$ ) $\text{Te}$  oraz ( $\text{Ge,Mn,Eu}$ ) $\text{Te}$  zostały wytworzone w oddziale Instytutu Badań Materiałowych AN Ukrainy w Czerniowcach a kryształy ( $\text{Cd,Mn}$ ) $\text{GeAs}_2$ , ( $\text{Zn,Mn}$ ) $\text{GeAs}_2$  i ( $\text{Zn,Co}$ ) $\text{GeAs}_2$  w Instytucie Chemii Organicznej i Nieorganicznej Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie. Zasadnicze pomiary efektów magneto-transportowych oraz zmiennie polowej podatności magnetycznej autor wykonał pod opieką naukową promotora prof. dr. hab. Witolda Dobrowolskiego w Oddziale Fizyki Półprzewodników IF PAN, w którym jest on aktualnie doktorantem. Magnetyczne pomiary w silnych polach oraz charakteryzacja strukturalna kryształów zostały również wykonane w IF PAN. Swoje badania doktorant uzupełnił także specjalistycznymi pomiarami w bardzo silnych polach magnetycznych w Grenoble oraz pomiarami pozytronowymi w Helsinkach.

Rozprawa zawiera wprowadzenie i 10 rozdziałów zorganizowanych w 3 częściach.

W części I (rozdziały 1-3) omówione są podstawowe własności strukturalne i elektronowe półprzewodników rodzin IV-VI i II-IV-V<sub>2</sub> a także przedstawione są: techniki badawcze wykorzystywane przez autora do określenia struktury krystalicznej i składu chemicznego materiałów (rentgenowskie metody fluorescencyjne i dyfrakcyjne), metodyka pomiarów transportowych w silnych polach magnetycznych (do 13 T) w szerokim zakresie temperatur (1.5-300 K) i metodyka pomiarów namagnesowania i zmienno polowej podatności magnetycznej. Szczególnie wnikliwie autor omawia metodę pozytronowej spektroskopii anihilacyjnej, która do kryształów będących przedmiotem rozprawy została zastosowana po raz pierwszy. W rozdziale 3 autor przedstawia krótki opis właściwości magnetycznych i magneto-transportowych rozcieńczonych układów magnetycznych, a w szczególności mechanizm RKKY oddziaływań wymiennych, magneto-opór i anomalny efekt Halla.

Część II (rozdziały 4-6) poświęcona jest kryształom rodziny II-IV-V<sub>2</sub> i zawiera oryginalne wyniki badawcze autora uzyskane dla trzech materiałów: (Cd,Mn)GeAs<sub>2</sub> (rozdział 4) oraz (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> i (Zn,Co)GeAs<sub>2</sub> (rozdział 5).

Lokalna mikroanaliza składu chemicznego i stechiometrii krystalicznej pokazała, że wytworzone metodą bezpośredniej fuzji kryształy (Cd,Mn)GeAs<sub>2</sub> w całym zbadanym nominalnym zakresie składów Mn (od 2 do 5 % at.) charakteryzują się silnymi zaburzeniami oczekiwanej stechiometrii atomowej 1:1:2 i zawierają nanowytrącenia obcej fazy krystalicznej MnAs – ferromagnetycznego półmetal. Jest to odzwierciedlone w nieregularnym zachowaniu właściwości magnetycznych tych materiałów w funkcji koncentracji jonów Mn, z przejściem do fazy ferromagnetycznej w temperaturze ok. 320 K. Mocnym potwierdzeniem obecności ferromagnetycznej fazy MnAs są wyniki wykonanych w IF PAN pomiarów jądrowego rezonansu magnetycznego. Wyniki te wnoszą ważny wkład w zrozumienie ferromagnetyzmu tego szeroko dyskutowanego półprzewodnikowego materiału spintronicznego. W rozdziale 4 doktorant przedstawia także ciekawe wyniki pomiarów temperaturowej i polowej zależności oporności elektrycznej i efektu Halla. Zaobserwowany w niektórych kryształach bardzo silny liniowy magneto-opór (do 300 %) autor wiąże z istnieniem w kryształach (Cd,Mn)GeAs<sub>2</sub> niejednorodności elektrycznych.

Właściwości kryształów (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> i (Zn,Co)GeAs<sub>2</sub> przedstawione są w rozdziale 5. Wykonane metodami wysokorozdzielczej dyfrakcji promieni X oraz skanującej mikrosondy elektronowej pomiary parametru sieci krystalicznej i składu chemicznego wykazały, że większość z wytworzonych metodą bezpośredniej fuzji materiałów z zawartością Mn od 5 do 18 % at. i zawartością Co 5 % at. ma wielofazowy charakter. Stwierdzono, w szczególności, obecność ferromagnetycznych wytrąceń MnAs w strukturze heksagonalnej i romboedrycznej oraz fazy GaAs. Ten wielofazowy charakter próbek miał zasadniczy wpływ na analizę ich właściwości magnetycznych i elektrycznych. Przedstawione wyniki wydają się wskazywać, że kryształy z koncentracją Mn poniżej ok. 5 % at. były wolne od wytrąceń. Szkoda, że autor nie wykorzystał możliwości zbadania kryształów o niższych składach (jednofazowych) i uzyskania wartościowych, podstawowych danych o tych nowych materiałach. W celu zrozumienia natury centrów aktywnych elektrycznie w tych kryształach doktorant wykonał szczegółowe pomiary spektroskopii anihilacji pozytronów. Obserwowane w badanych kryształach niewielkie zmiany parametrów anihilacyjnych w funkcji koncentracji Mn pozwoliły jedynie na zaobserwowanie luk anionowych. Nie zaobserwowano natomiast luk kationowych, które mogłyby wyjaśnić obserwowane w kryształach (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> i (Zn,Co)GeAs<sub>2</sub> przewodnictwo typu p.

Wykonane przez doktoranta pomiary temperaturowej i polowej zależności namagnesowania wykazały w kryształach z koncentracją Mn powyżej ok. 7 % at. przejście ferromagnetyczne z temperaturą Curie ok. 320 K. Jest ono związane z obecnością w tych materiałach ferromagnetycznych nanowytrąceń MnAs. Zostało to bezpośrednio potwierdzone w rozprawie metodą jądrowego rezonansu magnetycznego. W kryształach o niższej

koncentracji Mn (ok. 5 % at.) zaobserwowano jedynie zachowanie paramagnetyczne, potwierdzając jednofazowy charakter tych materiałów. Autor podjął także próbę ilościowej analizy namagnesowania, której wyniki wskazują na niepokojąco duże różnice pomiędzy wynikami pomiarów magnetycznych a badaniami składu chemicznego metodami fluorescencyjnymi.

Podstawowej charakteryzacja właściwości elektrycznych kryształów (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> autor dokonuje na podstawie analizy wyników temperaturowej i polowej zależności oporności właściwej i efektu Halla. Duża różnorodność tych wyników i brak systematyczności pozwala jedynie na opisowe wnioski. Najciekawszym wynikiem tej części rozdziału 5 jest obserwacja w ferromagnetycznych kryształach (Zn,Mn)GeAs<sub>2</sub> dużego magneto-oporu zależnego od składu chemicznego i temperatury. Autor formułuje tu hipotezę o mechanizmie transportu elektronowego analogicznym do obserwowanego w układach granulanych z przewodzącymi ferromagnetycznymi obszarami MnAs i izolującymi obszarami ZnGeAs<sub>2</sub>.

W rozdziale 6 autor dokonuje podsumowującego porównania materiałów II-IV-V<sub>2</sub> na bazie Cd i Zn.

W części III (rozdziały 7-9) przedstawione są oryginalne wyniki badawcze doktoranta dotyczące drugiej grupy badanych materiałów tj. półprzewodników IV-VI z Mn i Eu.

Rozdział 7 poświęcony jest kryształom mieszanym Ge<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Te uporządkowanym w dwóch grupach próbek: z ustaloną koncentracją Sn ( $x \approx 0.1$ ) przy koncentracji Mn zmieniającej się w reprezentatywnym zakresie ( $y \approx 0.01-0.12$ ) oraz stałą koncentracją Mn ( $y \approx 0.035$ ) przy dosyć małej zmianie koncentracji Sn ( $x \approx 0.09-0.14$ ). Poza wynikami standardowej analizy struktury krystalicznej wykonanej metodą dyfrakcji proszkowej doktorant przedstawił także wyniki pomiarów pozytronowych. Wszystkie zbadane próbki zachowywały się bardzo podobnie z niewielkimi zmianami czasu życia pozytronów i innych charakterystyk widma, potwierdzającymi oczekiwaną wysoką koncentrację luk kationowych.

Właściwości magnetyczne kryształów GeSnMnTe doktorant badał metodą pomiarów temperaturowej zależności zmienno polowej podatności magnetycznej oraz temperaturowej i polowej zależności namagnesowania (magnetometria nadprzewodnikowa SQUID). Wyznaczył szereg podstawowych parametrów magnetycznych tych materiałów (temperaturę Curie-Weissa, koncentrację jonów magnetycznych, temperaturę zamarzania szkła spinowego, parametr charakteryzujący zmianę temperatury przejścia magnetycznego w zależności od częstości pola pomiarowego). Zbadano zarówno rzeczywistą jak i urojoną składową podatności oraz tzw. podatność 3-go rzędu. Pomiarzy namagnesowania wykonano w różnych reżimach pomiarowych (chłodzenie w polu magnetycznym lub bez pola). Ten bogaty materiał doświadczalny autor analizuje przyjmując, że obserwuje się przejście magnetyczne do fazy (klasterowego?) szkła spinowego. Uznając prawo doktoranta do postawienia takiej tezy fizycznej, recenzent zauważa, że co najmniej równie dużo wyników eksperymentalnych przemawia za nieuporządkowanym ferromagnetykiem jako niskotemperaturowym stanem magnetycznym tych materiałów. W rozdziale 7 doktorant podjął także cenną próbę ilościowego opisu temperatury Curie-Weissa na bazie oddziaływania RKKY i modelu Sherringtona-Southerna dla realistycznych parametrów struktury pasmowej GeMnTe. Temperatury Curie zgodne z obserwowanymi doświadczalnie uzyskano dla wartości całki wymiany p-d spin jonu Mn – spin dziury przewodnictwa,  $J_{pd} = 0.45$  eV.

Doktorant przedstawił także bogaty materiał doświadczalny w zakresie pomiarów temperaturowej i polowej zależności oporności elektrycznej i efektu Halla, pokazując charakterystyczny dla półmagnetycznych kryształów IV-VI słaby (rzędu 1 %) ujemny magneto-opór (w niskich pola magnetycznych) i silny anomalny efekt Halla (AHE) z anomalną stałą Halla zależną od koncentracji Mn. Przeprowadzona analiza relacji skalowania dla AHE wskazuje na dominujący mechanizm rozpraszania spinowego tzw. *side-jump*.

W rozdziale 8 przedstawione są wyniki badań strukturalnych, magnetycznych i elektrycznych kryształów mieszanych  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$  z ustaloną koncentracją Mn ( $x \approx 0.08$ ) przy koncentracji Eu zmieniającej się w zakresie ( $y \approx 0.02-0.04$ ) oraz ze stałą koncentracją Eu ( $y \approx 0.015$ ) przy zmianie koncentracji Mn w zakresie  $x \approx 0.01-0.09$ . Zastosowane metody badawcze i uzyskane wyniki jakościowo podobne są do omówionych w rozdziale 7. Motywacja autora do szczegółowego podjęcia badań w tym zakresie składów związana jest z zaobserwowaniem relatywnie wysokich temperatur Curie (do ok. 160 K) w niektórych kryształach  $\text{GeMnEuTe}$ . Doświadczalnie potwierdzono istnienie przejść magnetycznych w tak wysokich temperaturach jednak uzyskane wyniki nie pozwalają jeszcze na sformułowanie jasnego obrazu fizycznego magnetyzmu  $\text{GeMnEuTe}$ . Autor wskazuje, w szczególności, na możliwość istnienia aż trzech rodzajów przejść: paramagnetyk – ferromagnetyk, paramagnetyk – szkło spinowe i ferromagnetyk - szkło spinowe.

Temperaturowe i polowe pomiary oporności elektrycznej i anomalnego efektu Halla w kryształach  $\text{GeMnEuTe}$  wykazały efekty analogiczne do omawianych w rozdziale 7 dla kryształów  $\text{GeSnMnTe}$ . Wskazuje to, w szczególności, że za silny AHE obserwowany w półmagnetykach rodziny IV-VI z Mn mogą być odpowiedzialne pewne wspólne cechy fizyczne tych materiałów półprzewodnikowych np. bardzo silne efekty spinowo-orbitalne dla stanów elektronowych pasma walencyjnego.

W rozdziale 9 autor dokonuje podsumowującego porównania materiałów IV-VI na bazie  $\text{GeMnTe}$ , a podsumowanie całej rozprawy i wnioski autora przedstawione są w rozdziale 10.

Badania wykonane przez doktoranta przyniosły szereg wartościowych rezultatów doświadczalnych i ciekawych wniosków fizycznych. Najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Łukasza Kilańskiego można krótko podsumować następująco.

1. Dokonanie eksperymentalnej weryfikacji mechanizmu obserwowanego w półprzewodnikowych kryształach  $(\text{Cd},\text{Mn})\text{GeAs}_2$  i  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{GeAs}_2$  ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej i jasne pokazanie kluczowej roli ferromagnetycznych nanowyrtań MnAs w tych materiałach.

2. Doświadczalne zbadanie silnego efektu magneto-oporu w kryształach  $(\text{Cd},\text{Mn})\text{GeAs}_2$  i  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{GeAs}_2$  i dokonanie analizy różnych mechanizmów fizycznych tego efektu, ze szczególnym uwzględnieniem granularnego charakteru tych materiałów magnetycznych.

3. Zbadanie zmienno polowej podatności magnetycznej półprzewodników półmagnetycznych  $(\text{Ge},\text{Sn},\text{Mn})\text{Te}$  i  $(\text{Ge},\text{Eu},\text{Mn})\text{Te}$  i określenie roli efektów charakterystycznych dla szkieł spinowych dla pełnego zrozumienia właściwości magnetycznych tych stopów.

Recenzowana praca doktorska nasuwa także przedstawione poniżej uwagi.

1. Na str 118 (rys. 7.12) oraz str. 146 (rys. 8.10) autor stosuje procedurę Arrota analizy właściwości magnetycznych materiałów nie przedstawiając jednak najważniejszego wyniku takiej analizy tj. temperaturowej zależności namagnesowania samoistnego (określanego w tej metodzie na podstawie ekstrapolacji pomiarów w niezerowych polach magnetycznych).

2. W kilku miejscach rozprawy (np.: rys. 4.3 na str. 55, rys. 4.7 na str. 61, rys. 5.12 na str. 85) autor podaje wyznaczone doświadczalnie temperatury przejść fazowych z dokładnością 4 cyfr znaczących. Nie jest to, zdaniem recenzenta, możliwe na podstawie tych zależności i wskazuje raczej na brak odpowiedniego krytycyzmu wobec wyników analizy komputerowej.

3. Podana na str. 120 wartość całki wymiany dla sprzężenia wymiennego pary Mn-Mn  $J_p=65$  meV jest bardzo duża i odpowiada, najprawdopodobniej, całkowitej energii sprzężenia jonu Mn z jego 12 najbliższymi sąsiadami magnetycznymi a nie oddziaływaniu pojedynczej pary Mn-Mn.

4. W podanym na str. 45 opisie zjawiska ujemnego magnetooporu jest szereg nieprecyzyjnych sformułowań: pole magnetyczne nie „modyfikuje populacji spinów” ale (poprzez rozszczepienie Zeemana) zmienia prawdopodobieństwo osadzenie stanów elektronowych jonów magnetycznych o określonych momentach spinowych, a temperatura nie „miesza stanów” lecz zmienia (poprzez odpowiednie funkcje rozkładu statystycznego) prawdopodobieństwo ich obsadzenia.

5. Na str. 90 autor sugeruje, że efekt GMR związany jest tunelowaniem spinowo spolaryzowanych nośników pomiędzy ziarnami ferromagnetycznymi. Jest to stwierdzenie bardzo nieprecyzyjne. Efekt GMR obserwuje się w różnych układach, w tym granulanych, jednak w swej kanonicznej postaci (metaliczne układy warstwy ferromagnetyk/niemagnetyk jest związany przed wszystkim z zależnym od spinu rozpraszaniem nośników.

Praca napisana jest w sposób dobrze uporządkowany i bardzo staranny od strony edytorskiej. Zawiera jednak pewne potknięcia językowe i nieprecyzyjne sformułowania, w szczególności:

1. str. 11: „*n*-ty komponent spektrum” – znacznie lepiej po polsku brzmi „*n*-ta składowa widma”;

2. str. 22: omawiana „*dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska*” to po prostu metoda dyfrakcji rentgenowskiej (proszkowej) a nie spektroskopia rentgenowska;

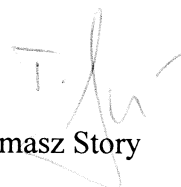
3. str. 28: wspomniany „*chlerek złotawy*” to, najprawdopodobniej, kwas chlorozłotawy – znany roztwór do chemicznego osadzania złota;

4. str. 71: omawiana metoda (EDS) to tzw. mikro-sonda elektronowa a nie katodoluminescencja – wiązka elektronowa wzbudza tu charakterystyczne dla pierwiastków promieniowania rentgenowskie a nie światło z zakresu odpowiadającego przerwie energetycznej materiału (sytuacja typowa w katodoluminescencji).

Niezależnie od powyższych uchybień, należy podkreślić, że mgr Ł. Kilański w swojej pracy doktorskiej zrealizował wartościowy, bardzo szeroki program doświadczalnych badań właściwości magneto-transportowych i magnetycznych półprzewodników półmagnetycznych z rodzin IV-VI i II-IV-V<sub>2</sub> z Mn lub Co. Doktorant umiejętnie wykorzystał techniki pomiarów magneto-transportowych (efekt Halla, magneto-opór) i magnetycznych (zmienna podatność magnetyczna, namagnesowanie, NMR). Wskazuje to na dobre opanowanie przez mgr. Ł. Kilańskiego szeregu metod doświadczalnych stosowanych w badaniach półprzewodników magnetycznych a także świadczy o jego dużej wnikliwości i aktywności w opanowywaniu nowych, niestandardowych technik.

Wyniki badawcze uzyskane przez doktoranta mają już swoje odzwierciedlenie w dużej liczbie 14-tu prac opublikowanych w międzynarodowych czasopismach i wydawnictwach fizycznych, 20-tu prezentacji konferencyjnych i 7-u referatów seminaryjnych.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Łukasza Kilańskiego pt. „Magnetyzm półprzewodników o strukturze CuFeS<sub>2</sub> oraz NaCl na przykładach (Cd,Zn)MnGeAs<sub>2</sub> oraz GeSnMnEuTe” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

  
Tomasz Story