

Doc. dr hab. Tadeusz Luciński
Instytut Fizyki Molekularnej PAN
Poznań, ul. M. Smoluchowskiego 17

Poznań 8. 12. 2010

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra Wojciecha Knoffa

pt. „Półprzewodnikowe ferromagnetyczne warstwy (Ge, Mn)Te – otrzymywanie oraz właściwości magnetyczne i elektryczne”

Półprzewodniki półmagnetyczne łączą możliwość sterowania własnościami elektrycznymi półprzewodnika z własnościami magnetycznymi i stanowią dynamicznie rozwijającą się grupą materiałów.

Do jednych z najbardziej obiecujących materiałów należą półprzewodniki półmagnetyczne z grupy IV-VI. Materiały należące do tej grupy zostały jak dotąd zastosowane między innymi w laserach o zmiennej długości fali i detektorach działających w zakresie podczerwieni. Wśród materiałów tej grupy szczególne miejsce zajmują związki tellurków z uwagi na ich unikatowe własności. Na przykład dla GeTe zaobserwowano doświadczalnie występowanie nadprzewodnictwa w temperaturach rzędu 200 mK oraz powtarzalną transformację z fazy amorficznej do krystalicznej wskutek działania promieniowania laserowego. Jedynym z najbardziej obiecujących przedstawicieli półprzewodników półmagnetycznych z grupy IV-VI jest GeMnTe. Już w latach 60 i 70 w materiałach litych pokazano, że mają one wysoka temperaturę Curie 167 K. Jedne z najnowszych prac Fukumy epitaksji z wiązek molekularnych pokazują możliwość otrzymania cienkich warstw kryształów GeMnTe o temperaturze Curie przekraczającej 200 K.

(Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto, and H. Sato.

Appl. Phys. Lett., 93:252502, 2008., Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto, and H. Sato. Appl. Phys. Lett., 94:269901, 2009).

Prowadzenie więc dalszych badań dotyczących cienkich warstw GeMnTe otrzymanych metodą MBE są bardzo ważne i, moim zdaniem, stanowią istotny wkład nie tylko w zrozumienie

zjawisk fizycznych występujących w tych strukturach, lecz co ważne, mogą przyczynić się do ich optymalizacji dla celów aplikacyjnych. Nie ulega więc wątpliwości, że recenzowana praca doktorska mgra Knoffa dotyczy zagadnień ważkich i aktualnych.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgra Wojciecha Knoffa są cienkowarstwowe półprzewodniki półmagnetyczne $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z rodziny IV-VI. W 2008 roku Fukuma wraz ze współpracownikami pokazali, że w materiale tym temperatura Curie osiąga wartość 190K. Co więcej powyżej temperatury pokojowej w GeMnTe obserwuje się przejście strukturalne do struktury romboedrycznej w wyniku którego materiał ten uzyskuje własności ferroelektryczne. Mamy więc w tym przypadku do czynienia z ciekawym multiferroikiem.

Podstawowymi celami pracy doktorskiej mgra Knoffa było:

- doświadczalne zbadanie ferromagnetyzmu indukowanego nośnikami ładunku w GeMnTe oraz pokazanie, że istnieje możliwość sterowania jego własnościami elektrycznymi i magnetycznymi poprzez kontrolę stechiometrii wytworzonych warstw,
- zbadanie wpływu ferroelektrycznej dystorsji sieci na anizotropię magnetyczną oraz
- zbadanie wpływu naświetlania warstw wiązką laserową na lokalną transformację z fazy amorficznej do polikrystalicznej.

Badane przez mgra Knoffa warstwy półprzewodnikowe $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ wytworzone zostały metodą MBE w ultrawysokiej próżni dla zawartości manganu od $x=0.01$ do $x=0.25$. Podłożem wykorzystanym przez Autora, na którym następował wzrost badanych warstw, był monokrystaliczny fluorek baru (BaF_2). Badania Autora obejmowały tylko te warstwy, które spełniały kryteria strukturalne potwierdzające istnienie fazy monokrystalicznej, magnetyczne – wykazujące obecność przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk oraz kryterium jednorodności elektrycznej.

Praca doktorskiej mgra Knoffa składa się z pięciu części podzielonych na rozdziały.

Pierwsze dwie części rozprawy są w zasadzie poświęcone przeglądowi literaturowemu własności materiałów badanych przez doktoranta. W rozdziale pierwszym części pierwszej opisuje Autor podstawowe własności półprzewodnikowe, strukturalne i magnetyczne tellurku germanu oraz tellurku manganowogermanowego GeMnTe . Rozdział drugi poświęcony jest omówieniu wpływu jonów manganu na własności półprzewodnikowe i magnetyczne zarówno tellurku germanu jak i GeMnTe . W rozdziale tym mgr Knoff podkreśla, że kluczowym parametrem prowadzącym do pojawienia się ferromagnetyzmu w GeMnTe jest całka wymiany opisująca oddziaływanie

wymienne, co w zasadzie nie stanowi niczego odkrywczego. Nie jest też czymś zaskakującym, że w półprzewodniku półmagnetycznym GeMnTe występuje anomalny efekt Halla. Podobnie jak w metalach ferromagnetycznych oraz w półprzewodnikach półmagnetycznych byłoby, moim zdaniem, czymś zaskakującym gdyby anomalny efekt Halla nie występował. Oczywiście, mechanizmy przy pomocy, których opisuje się w tych materiałach efekt Halla mogą się różnić. Źródłami, które należałoby cytować przy wzorach 2.2 oraz 2.3 powinny być prace R. Karplus and J.M. Luttinger, Phys.Rev. 95(1954)1154, L. Berger, Phys.Rev. B 2(1970)4559, J. Smith, Physica 21(1955)877, J. Smith, Physica 24(1958)39 lub chociażby książka L. Chien and C.R. Westgate, The Hall Effect and Its Applications, Plenum, New York 1980 a nie prace cytowane przez autora jako 41-43.

Druga część rozprawy doktorskiej mgra Knoffa rozpoczyna zasadniczą część poświęconą badaniom własnym doktoranta. W rozdziale trzecim tej części opisuje Autor w sposób szczegółowy metodę (MBE) otrzymywania badanych warstw oraz warunki wzrostu kryształów GeTe i GeMnTe. Magister Knoff otrzymał techniką MBE zarówno amorficzne warstwy (Ge,Mn)Te jak i warstwy krystaliczne. Autor stwierdza, że do badań przeznaczył jedynie warstwy o około 10% zawartości Mn z uwagi na to, że warstw o mniejszej jego zawartości nie udało się scharakteryzować magnetycznie, cokolwiek to oznacza. Jednocześnie wg doktoranta warstwy z zawartością Mn powyżej 20% miały gorszą strukturę. Co ciekawe jednak już w następnych częściach rozprawy opisuje Autor warstwy o koncentracji manganu z zakresu 1-19%.

Część trzecia pracy doktorskiej poświęcona jest badaniom struktury, morfologii powierzchni i składu warstw GeMnTe. W rozdziale 4 tej części przedstawia doktorant między innymi bardzo istotny rezultat wpływu warunków wzrostu warstw na strukturę krystalograficzną w zależności od stężenia Mn w warstwach. Znaczącym rezultatem jest również wykazanie przez mgra Knoffa występowania przejścia strukturalnego w funkcji temperatury od struktury romboedrycznej do struktury NaCl w temperaturze ok. 625K (a nie jak podaje Autor 675K). Interesującym rezultatem Autora jest obserwacja, że wartość strumienia par teluru znacząco wpływa na jakość powierzchni warstw i w warstwach takich obserwuje się obecność płaszczyzn (111).

Część czwarta rozprawy, najobszerniejsza, poświęcona jest badaniom własności magnetycznych warstw $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ o zawartości manganu od 5-20%. Sporo miejsca poświęca mgr Knoff omówieniu zasady działania przyrządów pomiarowych oraz opisowi metod

pomiarowych. Temperaturę Curie Badanych warstw wyznaczał doktorant dwiema metodami tzn. z dopasowań namagnesowania do prawa Curie-Weissa oraz metody Arrota. W warstwach hodowanych z dodatkowym strumieniem teluru o stężeniu manganu 10% pomimo procedury mającej zoptymalizować stechiometrię oraz warunki wzrostu otrzymał Autor warstwy wykazujące „tylko” 35% wartość namagnesowania nasycenia wynikającą z rozważań teoretycznych. Tłumaczy to mgr Knoff możliwością niejednorodnego rozłożenia jonów Mn lub luk kationowych lub też lokowaniem się teluru w pozycjach międzywęzłowych z uwagi na nadmiarowy telur. Nasuwa się, więc pytanie czy rzeczywiście nadmiarowy teluru poprawia stechiometrię rosnących warstw GeMnTe? Jednakże, jak wykazał to mgr Knoff, wygrzewanie warstw o stężeniu ok. 10% Te prowadzi do 30% wzrostu wartości namagnesowania nasycenia. Jednocześnie ich temperatura Curie zwiększa się do 56K. Uważam to za bardzo istotny rezultat.

Rozdział 7.3 omawianej części 5 jest poświęcony teoretycznym modelom własności magnetycznych warstw GeMnTe który, moim zdaniem, powinien znaleźć się raczej w części opisowej, czyli na początku rozprawy.

Nie od dzisiaj wiadomo, że ferromagnetyzm w materiale z grupy IV-VI, do której należy GeMnTe związany jest z oddziaływaniem wymiennym (RKKY) pomiędzy nośnikami ładunku a jonami magnetycznymi Mn. Wykorzystując model oddziaływania RKKY do analizy wyników uzyskanych z pomiarów namagnesowania uzyskał mgr Knoff bardzo dobrą zgodność zależności temperatury Curie zarówno w funkcji koncentracji manganu jak i koncentracji nośników.

Rozdział 8 omawianej części 5 rozprawy dotyczy pomiarów i analizy własności magnetycznych badanych struktur w oparciu o przeprowadzone pomiary rezonansu ferromagnetycznego FMR. Trochę niejasne są operacje z układem współrzędnych. Formuły z pracy Farle (8.13 i 8.14), które doktorant stosuje są dla układu i położenia warstwy jak na Rys.8.2. Potem jednak w tekście następuje pewne przededefiniowanie, $\theta=0$ dla pola w płaszczyźnie - inaczej niż na Rys. 8.2. Celem zbadania anizotropii magnetycznej posłużył się Autor pomiarami zależności kątowej FMR. Zakładam, że rachunki zostały przeprowadzone poprawnie i zależności $H_r(\theta)$ nie są przesunięte o 90° . Podobny problem: wyliczając $H_r(\theta)$ nie wystarczy posługiwać się wzorami 8.13 i 8.14, potrzebny jest jeszcze warunek równowagi, Autor o nim nie wspomina i go nie wypisuje (chyba, że coś przegapiłem), ale sądząc po kształcie zależności kątowych H_r są one uwzględnione w rachunkach. Nie mniej, powyższe kwestie, jak dla mnie, są zbyt niejasno przedstawione i dla niespecjalisty nie muszą być oczywiste. Na rys. 8.6b są dodatkowe anomalie,

które nie są zarówno opisane jak i wyjaśnione. ΔH_{pp} (rys. 8.1) jest, po prostu szerokością linii (pochodnej absorpcji) a nie szerokością połówkową. Na podstawie analizy zależności kątowych FMR stwierdza Autor, iż anizotropia kształtu nie jest efektem dominującym. Podobna analiza zależności kątowych FMR przeprowadzona tym razem dla warstw amorficznych GeMnTe naświetlanych laserem, w celu ich rekrytalizacji, pozwoliła doktorantowi wysnuć wniosek o regularnych kształtach powstających obiektów krystalicznych.

Ostatnia, piąta, część pracy doktorskiej mgra Knoffa poświęcona jest badaniom własności transportu i magnetotransport w badanych warstwach GeMnTe. Na rysunku 9.3 przedstawia Autor zależność oporności w funkcji temperatury dla $Ge_{0.9}Mn_{0.1}Te$, z której wynika metaliczny charakter przewodnictwa. Doktorant pozostawia jednak bez komentarza wyraźne minimum oporności w okolicach 20K. Może ono wskazywać na przejście ferromagnetyk-paramagnetyk lub też z uwagi na obecność magnetycznego Mn może to być wywołane efektem Kondo. Szkoda, że Autor nie poświęcił temu więcej uwagi. Z dużym trudem analizuje się wyniki eksperymentalne dotyczące oporności, magnetooporu oraz efektu Halla gdyż przedstawione wyniki raz dotyczą $Ge_{0.9}Mn_{0.1}Te$ a innym razem $Ge_{0.99}Mn_{0.12}Te$. Omawiając anomalny efekt Halla (Rys.9.4a) pozostawia mgr Knoff bez komentarza odwrócone pętle Hallowskie występujące w temperaturach 85.3K oraz 143K.

Rozprawa doktorska mgra Knoffa jest napisana poprawnie i efektownie pod względem edytorskim. Oprócz niewielu zresztą potknięć językowych (np. str27 gazów rezydualnych, lepiej byłoby resztkowych) rażącym jest brak odniesień do rysunków w tekście rozprawy (Rys 2.8, Rys. 2.9, Rys. 7.3, Rys. 8.4).

Kończąc omówienie wyników badań przedstawionej w rozprawie doktorskiej mgra Knoffa chciałbym stwierdzić, że oprócz istotnych zabiegów technologicznych pozwalających na ściśle zdefiniowanie procedur umożliwiające doktorantowi otrzymanie warstw GdMnTe najważniejsze, moim zdaniem, osiągnięcia Jego pracy badawczej dotyczą:

- wykazania istnienia rozmytego przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk,
- przeprowadzenie analizy danych doświadczalnych w ramach modelu pola średniego z oddziaływaniem wymiennym RKKY uwzględniając oddziaływania antyferromagnetyczne,

- wykazanie, że dominującym typem anizotropii jest w zrekrystalizowanych warstwach jest anizotropia kształtu w przeciwieństwie do anizotropii jednoosiowej prostopadłej w warstwach monokrystalicznych

Pomimo nielicznych krytycznych uwag wymienionych w tekście recenzji uważam, że praca doktorska mgra Knoffa stanowi istotny wkład w zrozumienie własności magnetycznych i strukturalnych warstw GeMnTe. Obszerny dorobek naukowy Autora świadczy, moim zdaniem, o bardzo dobrej znajomości tematyki związanej ze zjawiskami występującymi w badanych materiałach. Dlatego też, stwierdzam, że zarówno rozprawa doktorska jak i dotychczasowy bogaty dorobek naukowy mgra Knoffa spełniają wymogi określone przez ustawę i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Tadeusz Luciński

Poznań, 8.12.2010

