



Instytut Fizyki Doświadczalnej

im. Stefana Pieńkowskiego
Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: andrzej.twardowski@fuw.edu.pl, <http://www.fuw.edu.pl>
tel.: (22) 5532732, fax: (22) 5532991



Prof. dr hab. Andrzej Twardowski

24.07.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Stefanowicz

„Magnetyczny diagram fazowy i wykładniki krytyczne w izolatorze magnetycznym (Ga, Mn)N”

Tematem rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Stefanowicz są własności magnetyczne cienkich warstw azotku galu z manganem, w szczególności niskotemperaturowy ferromagnetyzm obserwowany w tych układach.

U podstaw zainteresowania magnetycznymi półprzewodnikami, oprócz oczywiście poznania Natury, leży nadzieja, że materiały te będą bazą dla rozwoju elektroniki spinowej (tzw. spintroniki). Szczególną rolę przypisano tu azotkowi galu, który jest dobrym materiałem optoelektronicznym, a przy tym - domieszkowany metalami przejściowymi - stwarzał nadzieje na bycie ferromagnetykiem w temperaturze pokojowej. Niestety proponowany mechanizm Zenera, który miał prowadzić do wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu, okazał się nieefektywny w przypadku GaMnN. Obserwowane przez niektóre grupy badawcze zachowanie ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej wydaje się pochodzić od ferromagnetycznych wytrąceń typu MnN, GaMn czy FeN, powstających w trakcie wzrostu GaMnN lub GaFeN. Wieloletnie badania GaN domieszkowanego metalami przejściowymi zaowocowały lawiną interesujących wyników naukowych, ale jak do tej pory nie wskazały dobrego materiału do zastosowań w układach spintronicznych mogących pracować w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony raportowane (z udziałem p. Stefanowicz) w ostatnich latach obserwacje niskotemperaturowego ferromagnetyzmu w GaMnN są niezwykle interesujące z poznawczego punktu widzenia i stanowią ważny wkład w poznanie natury oddziaływań magnetycznych w tym materiale. Praca mgr Stefanowicz wpisuje się zatem bardzo dobrze w światowe badania GaMnN.

Celem pracy p. Stefanowicz było zbadanie magnetyzacji cienkich warstw i wielowarstw GaMnN otrzymanych metodą MBE i MOVPE i na tej podstawie określenie magnetycznego diagramu fazowego oraz wykładników krytycznych w pobliżu przejścia paramagnetyk - ferromagnetyk.

Rozprawa doktorska mgr Stefanowicz składa się z sześciu zasadniczych części:

Część I zawiera przegląd danych literaturowych dotyczących GaN domieszkowanego manganem oraz przypomnienie rodzajów oddziaływania wymiennego.

W **części II** przedstawiono zarys teorii przejść fazowych oraz formalizmu wykładników krytycznych.

Część III poświęcona jest zastosowanej technice pomiarowej, tj. magnetometrii SQUIDowej. Obszernie omówiono metodykę pomiaru, procedury pomiarowe, przygotowanie próbek, w tym niebanalne - w przypadku cienkich warstw i wielowarstw - wyznaczanie i separowanie wkładu magnetycznego GaMnN od wkładu podłoża. Omówiono także szczegółowo technikę pomiarów zbudowanym w IF PAN magnetometrem z czujnikiem SQUID w chłodziarce rozcieńczalnikowej. Ta część rozprawy może być bardzo cenna dla osób rozpoczynających pomiary magnetometryczne.

W **części IV** przedstawione są wyniki charakteryzacji strukturalnej badanych przez mgr Stefanowicz warstw wyhodowanych metodą MOVPE (w Linzu) oraz MBE (w Bremie) oraz wielowarstw (także w Bremie).

Część V zawiera zasadnicze wyniki eksperymentalne przeprowadzonych przez p. Stefanowicz badań magnetometrycznych.

Podstawowe wnioski z tych badań są następujące:

Warstwy GaMnN, otrzymane metodą MOVPE, o koncentracji Mn do ok. 3%:

Zaobserwowano zachowanie paramagnetyczne, z silną anizotropią (łatwa płaszczyzna magnetyzacji prostopadła do osi c), skalujące się z koncentracją manganu. Podobne zachowanie obserwowano wcześniej w przypadku domieszki manganu w objętościowym GaN ko-domieszkowanym magnezem i dobrze opisano je modelem pola krystalicznego dla konfiguracji d^4 , z uwzględnieniem efektu Jahn-Tellera. Poprawny opis magnetyzacji dla omawianych w rozprawie próbek, o koncentracji poniżej 1% Mn za pomocą tego modelu sugeruje, że istotnie mamy do czynienia z konfiguracją Mn^{3+} (d^4). Nowością przedstawionych wyników jest zachowanie magnetyzacji wskazujące na ferromagnetyczne oddziaływanie między jonami manganu dla koncentracji powyżej 1%.

Warstwy GaMnN, otrzymane metodą MBE, o koncentracji Mn większej niż ok. 4.5%:

Zaobserwowano w niskich temperaturach występowanie pętli histerezy oraz anomalii w temperaturowej zależności podatności, co sugeruje formowanie się fazy ferromagnetycznej. Także dla tych próbek zaobserwowano anizotropię magnetyczną, jednak znacznie słabszą niż w przypadku warstw z niską koncentracją manganu.

W oparciu o uzyskane wyniki wyznaczono diagram fazowy przejścia ferromagnetyk - paramagnetyk, porównując przy okazji różne metody określania temperatury przejścia. Dla próbek o zawartości Mn poniżej ok. 3.5% temperatury przejścia są niższe niż 2K, co wymuszało zastosowanie magnetometru pracującego w chłodziarce rozcieńczalnikowej oraz niebanalnych metod obróbki otrzymanego

sygnału. Stwierdzono, że wyznaczone temperatury przejścia skalują się ze składem manganu jak $x^{2.2}$.

Temperatura przejścia uzyskana dla wielowarstwy (jedna próbka) znacznie przewyższała temperatury uzyskane dla pojedynczych warstw o podobnym składzie.

W **części VI** przeprowadzono analizę wykładników krytycznych w obszarze spodziewanego przejścia paramagnetyk - ferromagnetyk. Zastosowano kilka metod wyznaczania wykładników krytycznych: Arrota, Arrota-Noakesa oraz Kouvela-Fishera. Uzyskano niespójne wyniki sugerujące, że obserwowane przejście w badanych próbkach GaMnN nie wykazuje typowych cech punktu krytycznego. Również próby wyznaczenia wykładników krytycznych opierające się na opisie magnetyzacji przez rozwinięcie w szereg potęgowy względem pola magnetycznego nie doprowadziły do spodziewanych zależności pozwalających jednoznacznie wyznaczyć wykładniki krytyczne. Jako następny krok analizy wyznaczono tzw. efektywne wykładniki krytyczne będące w istocie współczynnikami kierunkowymi zależności opisujących magnetyzację i podatność (w przypadku liniowych zależności sprowadzają się one do klasycznych wykładników krytycznych). Także ta żmudna i pracochłonna analiza nie doprowadziła do jednoznacznych wniosków. Wydaje się, że jedyne co można stwierdzić z przeprowadzonej analizy to to, że badany układ GaMnN nie jest ani systemem Heisenberga, ani systemem XY.

Część VII stanowi podsumowanie uzyskanych wyników.

Część VIII zawiera bibliografię i dodatki, m.in. spis publikacji oraz wystąpienia konferencyjne mgr Stefanowicz.

Przechodząc do formalnej oceny rozprawy chciałbym podkreślić jej podział na właściwie wybrane części tematyczne: sformułowanie na początku celu pracy, dalej przedstawienie metod badawczych, następnie wyników pracy i zakończenie całości podsumowaniem.

Brak mi wyraźnego zaznaczenia które eksperymenty doktorantka wykonała osobiście, a w których jej rola była mniejsza. Można się tego jedynie domyślać na podstawie podziękowań zamieszczonych w rozprawie. Chociaż rozumie się samo przez się, że podstawowym zadaniem doktorantki było przeprowadzenie eksperymentów magnetycznych i nie można oczekiwać, że wszystkie opisane w rozprawie specjalizowane eksperymenty charakteryzacyjne będą przez nią wykonane w całości lub częściowo, to odpowiednia informacja byłaby tu jak najbardziej na miejscu.

Zestawiona literatura, do której odwołuje się doktorantka jest obszerna (100 pozycji) i wydaje się być odpowiednia.

Warto w tym miejscu przywołać właściwy sposób odnoszenia się do danych literaturowych: nie należy zapominać o cytowaniu wcześniejszych lub klasycznych prac odnoszących się do danego zagadnienia, w drugiej kolejności należy cytować prace późniejsze, zwłaszcza jeśli te późniejsze są pracami własnymi. Cytowanie prac własnych zamiast stosownych prac poprzedników nie jest dobrym obyczajem.

Pozytywnie oceniam zamieszczenie na końcu rozprawy spisu publikacji współautorstwa doktorantki, w których zebrano wyniki częściowe jej pracy. Publikacji tych jest 5, a w 1 z nich mgr Stefanowicz jest pierwszą autorką. Oprócz artykułów,

wyniki cząstkowe prezentowane były na 17 konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Za najważniejsze **osiągnięcie pracy mgr inż. Stefanowicz** uważam uzyskanie danych eksperymentalnych potwierdzających istnienie próbek GaMnN, w których oddziaływanie pomiędzy jonami Mn jest ferromagnetyczne oraz wskazania, że w efekcie można uzyskać system uporządkowany. Jest to szczególnie istotne ze względu na wieloletnie próby uzyskania ferromagnetycznego GaMnN i kontrowersje z tym związane.

Część eksperymentalną rozprawy oceniam wysoko: zastosowano właściwą technikę eksperymentalną (badania magnetometryczne, w tym milikelwinowa magnetometria SQUIDowa), pomiary przeprowadzone zostały zgodnie z zasadami sztuki i na sporym zestawie próbek. Autorka rozprawy z uwagą potraktowała problem możliwych wytrąceń obcych faz w badanych próbkach, mogących zaciemniać obraz ferromagnetyzmu. Brak jest wyników pomiarów transportu elektronowego, istotnych dla dyskusji mechanizmów oddziaływania wymiennego. Pomiary takie prawdopodobnie były przeprowadzone, bo w rozprawie jest informacja, że „...próbki mają duży opór do temperatury pokojowej...”.

Na szczególnie uznanie zasługuje staranność z jaką zostały wykonane pomiary i dogłębna analiza danych doświadczalnych. W szczególności docenić należy duży wysiłek włożony w wyznaczenie wykładników krytycznych.

Zastrzeżenia moje budzi dość uboga dyskusja obrazu fizycznego badanych materiałów. Przede wszystkim brak jest głębszej analizy stanu ładunkowego jonu Mn w badanych próbkach. Stan ładunkowy $3+$, na którym opiera się cała interpretacja wyników jest kluczowy dla oddziaływania ferromagnetycznego i dlatego należy dołożyć starań aby nie było co do tego wątpliwości (przykładowo na str. 58 autorka sama zauważa, że w próbkach otrzymanych metodą MBE współwystępują jony w stanach $3+$ i $2+$). Jak rozumiem p. Stefanowicz nie wykonywała ani badań EPR-owskich, ani spektroskopowych IR, ani też transportowych, które są standardem przy określaniu stanu ładunkowego. Należało jednak wykorzystać dostępne dane (choćby pracę, której p. Stefanowicz jest współautorką) i krytycznie je przeanalizować. Oczywiście właściwym argumentem przemawiającym za stanem $3+$ w badanych próbkach jest fakt dobrego opisu magnetyzacji i jej anizotropii modelem pola krystalicznego dla konfiguracji d^4 . Odnosi się to jednak tylko do małych koncentracji Mn, dla których nie obserwuje się zachowania ferromagnetycznego. Dla wyższych koncentracji, takich dla których oddziaływania ferromagnetyczne są wyraźnie widoczne ten model nie opisuje danych doświadczalnych (rys. 5.11), co osłabia wagę tego argumentu.

Dalej kluczowa sprawa fazy magnetycznej poniżej temperatury przejścia. Sytuacja jest bardzo interesująca, bo mamy najprawdopodobniej - jak sugerują rachunki teoretyczne - do czynienia z oddziaływaniem krótkozasięgowym, ze słabym ogonem oddziaływania rozciągającym się poza najbliższych sąsiadów. Dla koncentracji Mn poniżej ok. 20%, czyli wszystkich próbek przedstawionych w rozprawie, to właśnie ten ogon oddziaływania może być czynnikiem odpowiedzialnym za porządkowanie dalekozasięgowo. Czy jednak to słabe oddziaływanie może wymusić porządek dalekiego zasięgu (tzn. rozciągającego się na całą próbkę), charakterystycznego dla ferromagnetyka? Zwłaszcza w obecności dość silnej anizotropii

magnetokrystalicznej? Rachunki Monte Carlo zdają się to sugerować, ale z drugiej strony sama autorka mówi o możliwości istnienia obszarów próbki o różnych temperaturach krytycznych. Czy zatem obserwowane zachowanie ferromagnetyczne pochodzi od różnych obszarów/ziaren uporządkowanych wewnętrznie, ale niezależnych od siebie (porządek krótkiego zasięgu), czy też mamy do czynienia z prawdziwym porządkiem dalekiego zasięgu? Pewną wskazówką mogą być tutaj niejednoznaczne wyniki analizy wykładników krytycznych.

Głębszej dyskusji natury obserwowanych efektów zabrakło. A właśnie rozprawa doktorska jest doskonałą okazją do szczegółowego rozważenia i krytycznego przeanalizowania różnych możliwych sytuacji, znacznie obszerniejszego niż robi się to w publikacji. Należy to zrobić zwłaszcza w przypadku gdy uzyskane dane eksperymentalne nie tworzą jednoznacznego obrazu. Dążąc do maestrii eksperymentalnej, nie należy tracić z oczu sprawy najważniejszej, czyli poznania istoty rzeczy.

Poniżej przedstawiam listę uwag szczegółowych:

- str. 12-14: lepiej byłoby podać odnośniki do prac oryginalnych; przy odwoływaniu się do książki (ref. 12) należałoby podać stronę,
- str. 14: wymiana potencjalna i kinetyczna zostały opisane znacznie wcześniej niż w roku 2010, kiedy wydane były prace, na które autorka się powołuje.
- str. 14: wymiana potencjalna jest bezwzględnie ferromagnetyczna tylko w przypadku jednocentrowym; w przypadku dwucentrowym może być antyferro- i ferromagnetyczna,
- str. 14: wymiana kinetyczna prowadzi do sprzężenia antyferromagnetycznego - jest to stwierdzenie prawdziwe bez dodatkowych zastrzeżeń tylko w najprostszym przypadku dwóch stanów,
- str.23: zamienione miejscami T i T_c we wzorach na magnetyzację i podatność w funkcji temperatury,
- str. 33: dobrze byłoby dokładniej opisać co było próbką referencyjną (inny proces wzrostu? fragment próbki GaMnN z usuniętą warstwą magnetyczną?),
- str. 43: brak dokładności (% atomowe Mn) z jaką można mówić o jednorodności fazowej warstw. Jak małe wytrącenia obcych faz byłyby widoczne przy zastosowaniu opisanych metod?
- str. 43: stwierdzony jednorodny rozkład Mn stoi w sprzeczności z proponowanym dalej rozkładem temperatur krytycznych,
- str. 43: brak ilościowej informacji o oporze próbek,
- str. 50: w pracy [53] GaMnN był opisywany jako paramagnetyczny, a nie NIEMAGNETYCZNY,
- str. 50: zamiast ref. 16 należało odwołać się do wcześniejszych prac opisujących konfigurację d^4 w ogólności (lata 70-te XX wieku) oraz do prac z tym opisem dla GaMnN,
- str. 51 i 52: Dlaczego zamiast prawa Curie-Weissa lub przedstawienia danych w postaci podatność $\cdot T$ vs. T wybrano zależność potęgową T ? Bez szczegółowej argumentacji jest to tylko fenomenologia.
- str. 52 i 53: stała Curie jest ściśle zdefiniowana; nie ma czegoś takiego jak „stała Curie dla ferromagnetyka”. Oczywiście można wprowadzić pewien nowy parametr, ale należy go zdefiniować.
- str. 54: niezręczne sformułowanie: obecność pętli histerezy jest dowodem na istnienie anizotropii. Ferromagnetyk bez anizotropii nie wykazuje histerezy.

- str. 55: jak z teorii grup ma wynikać stan ładunkowy manganu???
- str. 56: „czysto paramagnetyczny charakter” magnetyzacji (w rozumieniu zależności od pola takiej jak dla nieoddziałującego jonu) świadczy o braku wytrąceń ferromagnetycznych. Badania strukturalne zwykle są za mało czułe aby na ich podstawie wyciągać taki wniosek (por. uwaga do str. 43).
- str. 57: jony sprzężone antyferromagnetycznie WNOŚZĄ wkład do magnetyzacji i bez szczegółowego rachunku (z właściwą całką wymiany) nie można ich a priori wykluczyć.
- str. 61: **Brak dyskusji małej anizotropii dla większych składów Mn, w porównaniu z tym co obserwuje się dla małych zawartości Mn.**
- str. 69 (rys. 5.20): brak odnośnika do wyników teoretycznych,
- str. 75, równanie 6.2: parametr γ chyba też jest dopasowywany?
- str. 75, rys. 6.4: oś pionowa: powinno być χ bez indeksu.
- str. 76: czy problem niejednoznacznych wyników wykładników krytycznych nie wynika ze zbyt dużej odległości od punktu krytycznego? Przydałaby się stosowna dyskusja.
- str. 79: jak uwaga do str. 76
- str. 81: „poszczególne fragmenty próbki mogą mieć odmienne T_C ” - czy to ma być opis układu jako zbioru klasterów, każdy o innej temperaturze przejścia?? Temperatura krytyczna dotyczy przejścia fazowego CAŁEGO układu. Jak duże musiałyby być różnice składu aby wytłumaczyć rozmycie T_C ?
- str. 81: efektywne wykładniki krytyczne można wyznaczyć dla temperatury dowolnie odległej od T_C , ale problem bliskiej okolicy T_C pozostaje.
- str. 83: chyba rysunek 5.14, a nie 5.1.
- str. 95: „...powyżej wyznaczonej temperatury krytycznej istnieją obszary próbek, które są ferromagnetyczne.” Znow powrót do pytania jak autorka wyobraża sobie system magnetyczny swoich próbek.
- str. 96: brak dyskusji co naprawdę można wywnioskować z niejednoznacznych wykładników krytycznych otrzymanych w wyniku przeprowadzonej analizy.

Uwagi te nie zmieniają mojej ogólnej pozytywnej oceny pracy.

Podsumowując uważam, że rozprawa mgr inż. Sylwii Stefanowicz dotyczy aktualnego problemu z dziedziny fizyki materii skondensowanej oraz spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Stefanowicz do dalszych etapów procedury.**



/Andrzej Twardowski/