

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Andreia Avdonina pt.
„Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium”**

Praca doktorska mgr. Andreia Avdonina dotyczy doświadczalnych badań właściwości optycznych i magnetycznych półprzewodnika półmagnetycznego $Zn_{1-x}Mn_xTe$ domieszkowanego jonami tlenu lub chromu. ZnTe z Mn jest jednym z najlepiej zbadanych półprzewodników półmagnetycznych. Jest on jedynym półprzewodnikiem II-VI, w którym w kryształach masywnych udaje się stworzyć warunki do powstania ferromagnetyzmu indukowanego nośnikami ładunku. ZnTe z O należy natomiast do nowej klasy materiałów półprzewodnikowych tzw. silnie niedopasowanych stopów (ang. *highly mismatched alloys*), w których już niewielkie ilości domieszki (tlenu w ZnTe) bardzo szybko zmieniają przerwę energetyczną. W tej grupie stopów najbardziej znany jest półprzewodnik rodziny III-V $GaAs_{1-y}N_y$ rozważany jako nowy materiał optoelektroniczny na bardzo szeroki obszar spektralny od podczerwieni do nadfioletu. Kryształy ZnTe z Cr są przedmiotem aktywnych badań ze względu na obserwowany w nich ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej (związany z nano wytrąceniami magnetycznymi) i możliwość sterowania właściwościami magnetycznymi poprzez zmianę położenia poziomu Fermiego. Podejmując ten temat badawczy autor miał nadzieję wykorzystać w kryształach z dwoma anionami (Te,O) lub z dwoma metalami przejściowymi (Mn,Cr) zalety każdej z domieszek i pokonać zasadnicze bariery technologiczne związane z niską rozpuszczalnością tlenu i chromu w ZnTe.

Celem pracy doktorskiej mgr. Andreia Avdonina było wytworzenie kryształów ZnMnTe z tlenem i chromem i zbadanie ich właściwości magneto-optycznych i magnetycznych w warunkach (oczekiwanego) silnego wpływu domieszkowania O na stany elektronowe dna pasma przewodnictwa w ZnTe oraz znanej tendencji jonów Cr do tworzenia w półprzewodnikowych matrycach II-VI ferromagnetycznych nano klastrów. Tematyka pracy jest blisko związana z dwoma bardzo aktywnymi kierunkami współczesnych badań: (1) nowymi materiałami optoelektronicznymi na bazie ZnO oraz (2) ciągle aktualnym zadaniem spintroniki półprzewodnikowej związanym z poszukiwaniem półprzewodników ferromagnetycznych funkcjonalnych w temperaturze pokojowej.

Autor podjął i zrealizował program prac technologicznych i doświadczalnych badań kryształów masywnych ZnMnTeO i ZnMnCrTe obejmujący: wzrost kryształów metodą Bridgmana, charakteryzację strukturalną i chemiczną materiałów oraz zbadanie ich właściwości magnetycznych i magneto-optycznych.

Badane w recenzowanej rozprawie doktorskiej kryształy masywne ZnMn(Te,O) i (Zn,Mn,Cr)Te zostały wyhodowane w Oddziale Fizyki Półprzewodników IF PAN. Kluczowym okazało się wykorzystanie stanowiska technologicznego do wzrostu kryształów metodą Bridgmana w warunkach ciśnienia zewnętrznego. Podstawowe pomiary optyczne, magnetyczne i elektryczne a także charakteryzację strukturalną i chemiczną materiałów autor wykonał dobrze wykorzystując możliwości szeregu laboratoriów w IF PAN.

Rozprawa zawiera wprowadzenie (rozdział 1), obszerne rozdziały 2 i 3 przedstawiające literaturę przedmiotu badań i oryginalne wyniki autora oraz podsumowanie (rozdział 4) i spis literatury.

Rozdział 2 poświęcony jest krysztalom ZnMnTe z tlenem. W paragrafach 2.1 i 2.2 omówione są podstawowe modele fizyczne i właściwości ZnTe domieszkowanego tlenem a także krysztalu mieszanego $ZnTe_{1-y}O_y$ w szerokim zakresie koncentracji tlenu. Szczególnie wiele uwagi autor poświęca efektowi silnie nieliniowej, niemonotonicznej zależności przerwy energetycznej od koncentracji tlenu $E_G(y)$. Po krótkim omówieniu dotychczas stosowanych metod otrzymywania krysztalów ZnMnTeO (§2.2) autor w §2.3 omawia serię badanych w pracy próbek wytworzonych metodą Bridgmana z zastosowaniem zewnętrznego ciśnienia azotu (5 bar) kompensującego ciśnienie par materiałów w ampule kwarcowej. W zrealizowanych procesach zastosowano wsady technologiczne ZnTe, MnTe i ZnO, odpowiadające nominalnej koncentracji Mn 3, 5, 7 i 15 % at. oraz koncentracji tlenu od 1 do 15 % at.

Analiza struktury krystalicznej i składu chemicznego krysztalów (§2.4) wykonana metodami dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikrosondy elektronowej oraz fluorescencji rentgenowskiej pokazała, że spójne wyniki (brak wykrywalnych wytrąceń obcych faz) uzyskano tylko dla krysztalów z koncentracją tlenu nie przekraczającą ok. 0.5 % at. W §2.5 bardzo krótko podano także wyniki charakteryzacji elektrycznej (materiały typu $p=10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ o niskiej ruchliwości nośników).

Ważne, oryginalne wyniki badawcze autor zamieścił w §2.6, który poświęcony jest dyskusji wyników pomiarów optycznych. Na podstawie analizy temperaturowych pomiarów odbicia ekscytonowego wyznaczono zależność przerwy energetycznej ZnTeO od koncentracji tlenu, a na podstawie pomiarów magneto-odbicia i analizy zaobserwowanych rozszczepień spinowych wyznaczono całki wymiany $N_{0\alpha}$ i $N_{0\beta}$. Praktycznie nie zaobserwowano wpływu domieszkowania tlenem krysztalów ZnMnTe na wartość tych parametrów oddziaływania wymiany sp-d. Doktorant wykonał także pomiary fotoluminescencji krysztalów ZnTe:O, ZnMnTe i ZnMnTe:O w obszarze widzialnym i w obszarze bliskiej podczerwieni. Na podstawie analizy widm fotoluminescencyjnych zidentyfikował w krysztalach ZnMnTe:O świecenie o energii ok. 1.65 eV, które może być związane z kompleksami Mn_xO .

Właściwości magnetyczne krysztalów ZnMnTeO przedstawione są w §2.7. Autor wykonał, metodą magnetometrii nadprzewodnikowej (SQUID), pomiary namagnesowania obserwując temperaturowe i połowe zależności charakterystyczne dla układów materiałowych ze współistniejącym wkładem paramagnetycznym i ferromagnetycznym. Składową paramagnetyczną dobrze opisuje prawo Curie-Weissa z antyferromagnetycznym oddziaływaniem wymiennym d-d pomiędzy jonami Mn. Składowa ferromagnetyczna, obserwowana niskich temperaturach, jest związana z wytrąceniami ferromagnetycznych tlenków manganu.

Jednym z wyników rozdziału 2, podkreślanym przez autora, jest wytworzenie krysztalów ZnMnTeO z koncentracją tlenu powyżej 10^{19} cm^{-3} tj. znacznie wyższą niż zwykle obserwowana w krysztalach ZnTe. Należy jednak zwrócić uwagę, że, najprawdopodobniej, odbywa się to kosztem wytworzenia dużej liczby lokalnych klastrów atomowych, w których otoczenie kationów Mn w pierwszej strefie koordynacyjnej jest inne niż oczekiwane dla podstawieniowego roztworu stałego $Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y$. Metodami technologicznymi zastosowanymi przez autora nie udało się wytworzyć krysztalów $Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y$ o znacznej (stopowej) koncentracji tlenu.

Rozdział 3 dotyczy krysztalów ZnMnTe z chromem. W §3.1 i §3.2 autor omawia różnice pomiędzy właściwościami jonów Mn^{2+} i Cr^{2+} w krystalicznej matrycy ZnTe: stan spinowy, efekty pola krystalicznego, różnice w sile i znaku sprzężenia wymiennego z

dziurami oraz współczesne rozumienie problemu ferromagnetyzmu obserwowanego w ZnCrTe w temperaturze pokojowej. Omówiono również dane literaturowe na temat wcześniejszych prób jednoczesnego domieszkowania półprzewodników półmagnetycznych II-VI jonami Mn i Cr, np. w kryształach (Cd,Mn,Cr)Te.

W §3.3 podane są szczegóły procedury technologicznej zastosowanej do wytwarzania kryształów ZnMnCrTe silnie domieszkowanych fosforem. Wzrost kryształów przeprowadzono metodą Bridgmana (z ciśnieniem azotu 12 bar) w ampułach kwarcowych z odpowiednim wsadem ZnTe, MnTe, Cr, Te oraz Zn₃P₂. Nominalne składy chemiczne wyhodowanych kryształów: koncentracja Mn 0, 3 i 5 % at., koncentracja Cr 1 i 2 % at. oraz koncentracja domieszki P od 5×10^{18} do 5×10^{20} cm⁻³. Charakteryzacja strukturalna i chemiczna kryształów ZnMnCrTe, metodami analogicznymi do omówionych w rozdziale 2, wykazała jednak, że koncentracja podstawieniowego Cr w ZnTe jest dużo niższa (rzędu 0.5 % at.) a we wszystkich kryształach obserwuje się wytrącenia obcych faz różnych związków chromu.

W §3.4 dokonano porównania właściwości magnetycznych ZnTe:Cr i ZnMnTe:Cr na podstawie analizy temperaturowej i polowej zależności podatności magnetycznej, magneto-odbicia i histerezy magnetycznej. Zaobserwowano zachowania charakterystyczne dla obecności zarówno paramagnetycznej jak i ferromagnetycznej składowej namagnesowania z silnie wzmocnionym wkładem ferromagnetycznym w kryształach ZnMnTe:Cr. Obserwowana doświadczalnie połowa zależność rozszczepienia spinowego w kryształach ZnMnTe:Cr w silnych polach charakteryzuje się rozszczepieniem tylko nieco mniejszym niż w referencyjnym kryształ ZnMnTe ale w słabych polach wykazuje znacznie mniejsze rozszczepienia. Autor podejmuje próbę dyskusji tego efektu biorąc pod uwagę (niezależne) wkłady od oddziaływań wymiennych z jonami Mn i Cr.

Jednym z najciekawszych wyników badawczych tego rozdziału jest zaobserwowanie silnych zmian pętli histerezy magnetycznej w kryształach ZnMnCrTe w funkcji domieszkowania fosforem, aż do zaniku histerezy w kryształach silnie domieszkowanych. Proponowany przez doktoranta mechanizm tych zmian związany jest z wpływem jonów P (akceptorów) na formowanie się nano wytrąceń magnetycznych. W podsumowaniu §3.4 przedstawiono także wpływ domieszkowania P na temperaturę Curie-Weissa kryształów ZnMnCrTe:P.

Badania wykonane przez mgr. A. Avdonina przyniosły szereg wartościowych rezultatów doświadczalnych i ciekawych koncepcji fizycznych.

1) Wytworzenie metodą Bridgmana (z zastosowaniem ciśnienia zewnętrznego) półmagnetycznych kryształów Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y z koncentracją tlenu do ok. 0.5 % at. i doświadczalne zbadanie ich właściwości optycznych i magneto-optycznych (odbicie w obszarze ekscytonu swobodnego, fotoluminescencja). Wyznaczenie ważnego parametru charakteryzującego silnie nieliniową zależność przerwy energetycznej ZnMnTeO od koncentracji tlenu a także określenie całek wymiany sp-d w kryształach ZnMnTe z tlenem.

2) Doświadczalne zbadanie wpływu domieszkowania chromem i fosforem na właściwości magnetyczne kryształów ZnMnTe:Cr,P. Zaobserwowanie silnych zmian składowej ferromagnetycznej namagnesowania tych materiałów związanej z nano/mikro wytrąceniami związków chromu. Zaproponowanie modelu fizycznego tych zmian uwzględniającego wpływ elektrycznie aktywnej domieszki fosforu na proces formowania się i rozmiary wytrąceń ferromagnetycznych.

3) Porównanie, na podstawie analizy odbicia ekscytonowego w polu magnetycznym, rozszczepienia spinowego obserwowanego w kryształach ZnMnTe, ZnCrTe i ZnMnTe:Cr.

Recenzowana praca doktorska nasuwa także przedstawione poniżej uwagi.

- 1) Dyskutując ważne zagadnienie obserwacji ewentualnego wpływu domieszkowania ZnMnTe tlenem na całości wymiany Mn-nośnik autor powinien nieco wnikliwiej przedyskutować błąd wyznaczania tych parametrów, a w szczególności zamieścić taką informację na rys. 18 (str. 42).
- 2) Przedstawiona na rys. 26 (str. 53) liniowa zależność paramagnetycznej temperatury Curie od koncentracji magnetycznych jonów Mn jest zależnością oczekiwaną dla (losowo) rozcieńczonych układów magnetycznych (także półprzewodników półmagnetycznych) i nie wymaga żadnych dalszych założeń modelowych, np. sugerowanych przez autora skorelowanych zmian składu chemicznego i całek wymiany Mn-Mn.
- 3) Dyskutując różne mechanizmy wpływu jonów Cr na właściwości magnetyczne i magneto-optyczne ZnMnTe:Cr autor rozważa, poza jonami Cr^{2+} , także inne możliwe stany ładunkowe i spinowe chromu, Cr^{3+} i Cr^+ . W weryfikacji tych hipotez pomocne byłyby pomiary elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), których w pracy, niestety, nie podjęto.

Praca napisana jest w sposób staranny edytorsko, dobrze uporządkowany i jasny. Zauważyłem jednak pewne potknięcia edytorskie, w szczególności:

1) str. 5: odnośniki pojawiają się w tekście począwszy od pozycji [25] a kolejność cytowania nie jest także zachowana w innych fragmentach tekstu;

2) autor stosuje czasem niefortunny sposób formatowania tekstu, np. umieszczenie tytułów rozdziałów na końcu poprzedzającej strony (na str. 17 i 71) czy też zbyt duże przesunięcie rysunków w stosunku do tekstu w rozdziale 3.4;

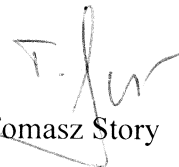
3) pomyłki (edytorskie) w wartościach parametrów: str. 28 powinno być $y=0.0056$ a na str. 44 wartość całki wymiany $N_0\alpha$ powinna wynosić $0.2 - 0.25$ eV;

4) nieliczne pomyłki językowe (głównie w rozdziale 3).

Niezależnie od powyższych uchybień, należy podkreślić, że mgr A. Avdonin w swojej pracy doktorskiej podjął ciekawy acz trudny technologicznie problem naukowy i zrealizował wartościowy program doświadczalnych badań właściwości magneto-optycznych i magnetycznych półprzewodnika półmagnetycznego $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z tlenem lub chromem. Doktorant umiejętnie, samodzielnie i aktywnie wykorzystał szereg technik pomiarów optycznych (fotoluminescencja, odbicie ekscytonowe), magneto-optycznych oraz magnetycznych (magnetometria nadprzewodnikowa).

Wyniki badawcze uzyskane przez doktoranta mają już swoje odzwierciedlenie w trzech pracach autora opublikowanych w czasopiśmie Acta Physica Polonica A oraz kilku prezentacjach konferencyjnych i referatach seminaryjnych.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Andreia Avdonina pt. „Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.


Tomasz Story