

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Beaty Brodowskiej zatytułowanej:
„Magnetyczne i transportowe własności wybranych półprzewodników
grupy IV-VI i III-V zawierających mangan”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Beaty Brodowskiej jest pracą doświadczalną, poświęconą własnościom magnetycznym i transportowym szerokiej klasy materiałów półprzewodnikowych grupy IV-VI i III-V zawierających mangan. Praca jest napisana w języku polskim, liczy 111 stron, składa się z 12 rozdziałów zgrupowanych w pięciu częściach tematycznych oraz obszernego, bo liczącego 141 pozycji spisu odnośników do literatury.

Rozprawa doktorska mgr Beaty Brodowskiej jest w pełni oryginalna i zawiera niezwykle bogaty materiał doświadczalny, uzyskany za pomocą szerokiego wachlarza różnych technik pomiarowych. Wyniki zawarte w rozprawie zostały opublikowane w 6 artykułach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz były prezentowane na 8 międzynarodowych konferencjach, szkołach lub warsztatach. W trzech z wymienionych prac mgr Brodowska jest pierwszym autorem. W mojej ocenie największymi osiągnięciami rozprawy doktorskiej są:

1. Kompleksowa analiza zjawiska anomalnego efektu Halla w związkach półprzewodnikowych IV-VI oparta na komplementarnych pomiarach namagnesowania oraz transportu elektronowego, która pokazała, że w większości badanych związków anomalna stała Halla nie zależy od temperatury. Wynik ten jest różny od rezultatów raportowanych np. dla najbardziej przebadanego materiału magnetycznego, GaMnAs i chociażby z tego powodu jest ważny i zachęca do dalszych badań doświadczalnych jak i rozważań teoretycznych mających na celu poznanie i zrozumienie mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za własności magnetyczne i elektryczne materiałów półprzewodnikowych z manganem.
2. Weryfikacja dla szerokiej klasy materiałów magnetycznych ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z metalami ziem rzadkich oraz $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) modelu Majumdar-Littlewooda (*Nature* **395**, 479 (1998)) wiążącego zmianę magnetooporu w okolicach

przejścia fazowego ferromagnetyk-paramagnetyk z gęstością nośników ładunków. Uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej rezultaty nie tylko potwierdzają przewidywania teoretyczne Majumdera i Littlewooda, ale również pokazują, że zakres stosowalności tego modelu może być rozszerzony w stronę silnie rozcieńczonych magnetycznie materiałów.

Moją ocenę rozprawy doktorskiej nieco obniżają: (1) – brak analizy błędów pomiarowych, szczególnie ważnej w kontekście stawianego przez doktorantkę wniosku, że anomalna stała Halla nie zależy od temperatury, (2) – niedopracowana redakcja pracy – rozprawa niestety zawiera szereg błędów językowych.

Teraz szczegółowo omawiam poszczególne części pracy. W krótkim wprowadzeniu doktorantka jasno nakreśliła cel pracy: zbadanie dla szerokiej klasy półmagnetycznych materiałów półprzewodnikowych IV-VI i III-V zjawiska anomального efektu Halla oraz magnetooporu, zwłaszcza w okolicach przejścia fazowego ferromagnetyk-paramagnetyk. Tematyka rozprawy mieści się w głównych nurtach badań materiałów magnetycznych, ale co należy podkreślić doktorantka za pomocą wielu technik eksperymentalnych rozszerzyła „standardowe” badania na nowe materiały ($\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z domieszkami metali ziem rzadkich).

Część I pracy doktorskiej składa się z trzech rozdziałów i poświęcona jest technikom pomiarowym, których użyto w ramach rozprawy. Głównymi narzędziami badawczymi doktorantki był układ do pomiarów transportu elektronowego w zakresie temperatur 1.5K - 300 K i zakresie pól magnetycznych do 13 T oraz układ do pomiaru podatności magnetycznej (metodą zmiennie-polową AC) oraz namagnesowania (DC) w podobnym zakresie temperatur i pola magnetycznego do 9T. Ponadto, doktorantka wykonała pomiary magneto-optycznego zjawiska Kerra oraz przeprowadziła charakteryzację własności strukturalnych badanych materiałów za pomocą różnych technik rentgenowskich oraz dyfrakcji elektronów. Wszystkie układy doświadczalne zostały jasno i przejrzysto opisane. Zwracają uwagę bardzo starannie wykonane rysunki. Pomijam uwagi dotyczące błędów językowych, które przedstawię na końcu uwag merytorycznych.

Część II pracy składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale 5 doktorantka w zwięzły sposób opisała podstawowe dane literaturowe dotyczące badanej klasy materiałów oraz przedstawiła wyniki pomiarów ich własności strukturalnych. Rezultaty te stanowią wstępną charakteryzację próbek i są elementem dobrego rzemiosła fizyka doświadczalnika. Dzięki tym pomiarom, doktorantka w dalszej części pracy, świadoma własności i jakości używanych próbek mogła przeprowadzić rzetelne badania własności magnetycznych i elektrycznych

wybranych związków półprzewodnikowych z manganem. W tej części pracy dostrzegłem następujące drobne mankamenty:

1. Szkoda, że na rys. 5.5 (str. 31) doktorantka nie zaznaczyła, które refleksy pochodzą od wytrąceń MnTe (o których pisze w tekście), a które od niezidentyfikowanej fazy.
2. Na rys. 5.6 (str. 32) nie zaznaczono oznaczenia osi OY.
3. Podrozdział 5.2.1 (str. 33) rozpoczyna się słowami: „Półprzewodniki III-V także $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ oraz $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ krystalizują w strukturze blendy cynkowej”. Słowa te można zrozumieć, że wszystkie półprzewodniki III-V krystalizują w strukturze blendy cynkowej co nie jest prawdą.
4. Na str. 35 doktorantka pisze, że GaAs posiada identyczne zależności $E(k)$ w kierunku $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ co nie jest prawdą.
5. Wartości przerwy energetycznej różnych związków półprzewodnikowych podane są bez informacji do jakiej temperatury dane te się odnoszą.

W rozdziale 6 doktorantka przedstawiła wyniki pomiarów podatności magnetycznej – zmiennie-polowej AC oraz namagnesowania dla próbek $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z domieszkami metali ziem rzadkich, a także wyniki pomiarów efektu Kerra dla $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Pomiar namagnesowania dla związków IV-VI są bardzo ważnym elementem analizy anomalnego Efektu Halla przeprowadzonej w dalszej części rozprawy. Zwraca uwagę konsekwentne dążenie doktorantki do zebrania jak najwięcej informacji o własnościach badanych materiałów oraz skrupulatna analiza wyników pomiarów. Jedynym drobnym mankamentem jaki znalazłem w rozpatrywanym rozdziale jest zaznaczenie na rys. 6.8 (str. 47) tych samych wyników namagnesowania w funkcji pola magnetycznego dla $T=100\text{ K}$ i 110 K różnymi kolorami na wykresie głównym i w wstawce (małym wykresie).

Krótki rozdział 7 poświęcony jest wstępnej charakteryzacji własności elektrycznych badanych materiałów. Doktorantka wyznaczyła zależność oporu elektrycznego od temperatury oraz wartości koncentracji, przewodnictwa właściwego i ruchliwości dla temperatur wyższych od temperatury Curie. Uzyskane rezultaty zostały zebrane w tabeli 7.2 i 7.3 (tabela 7.1 jest zbędna, gdyż nie wnosi nowych informacji niż te zawarte w tabeli 7.2). Szkoda, że w rozprawie zabrakło chociażby krótkiej jakościowej analizy zebranych danych, np. jak się zmienia koncentracja i ruchliwość ze zmianą składu Mn oraz koncentracji metali ziem rzadkich oraz wyjaśnienia dlaczego w $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z domieszkami metali ziem rzadkich zmienia się charakter przewodnictwa od metalicznego do półprzewodnikowego. Zwraca natomiast uwagę bardzo staranny opis przyczyn powstania lokalnego maksimum oporności w okolicach temperatury Curie dla $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Analizę tę można

było również odnieść do wyników namagnesowania w rozdziale 6 w kontekście wyznaczania temperatury Curie za pomocą pomiarów elektrycznych.

Część III rozprawy doktorskiej stanowi wprowadzenie do teorii zjawiska Anomalnego Efektu Halla oraz magnetooporu. Doktorantka w przejrzysty i wyczerpujący sposób przedstawiła podstawowe modele teoretyczne zjawisk będących przedmiotem badań w części następniej. Za niezbyt fortunne uważam oznaczenie w rozdziale 9 współczynnika magnetooporu poprzecznego literą B, ponieważ w pozostałych rozdziałach rozprawy litera B oznacza indukcję pola magnetycznego. Ponadto, na stronie 66 wzór na częstość cyklotronową (w układzie SI) zawiera błąd.

Część IV w połączeniu z rozdziałem 6 części II stanowią najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Przedstawione wyniki istotnie poszerzają wiedzę na temat magnetycznych zjawisk fizycznych występujących w szerokiej klasie badanych materiałów. Rozdział 10 poświęcony jest Anomalnemu Efektowi Halla. W oparciu o wyniki pomiarów namagnesowania oraz oporności hallowskiej w funkcji temperatury, doktorantka wyznaczyła wartości anomalnej stałej Halla i pokazała, że wielkość ta dla związków $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ oraz $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w szerokim zakresie temperatur jest stała. Wyjątek stanowią dwie próbki: $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$ 865_16 oraz $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ 971_12. Przedstawione wyniki są różne od wcześniej opublikowanych rezultatów dla takich samych materiałów oraz dla innych związków półprzewodnikowych zawierających jony magnetyczne. W przypadku próbki $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Yb}_y\text{Te}$ 971_12 inne zachowanie anomalnej stałej Halla w porównaniu do pozostałych próbek z tej grupy, doktorantka tłumaczy obecnością innych faz, zaobserwowanych w pomiarach rentgenowskich. Budzi jednak niepokój przypadek próbki $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$ 865_16. Próbka ta niewiele różni się od próbki $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$ 865_6 (podobny skład Mn, Er oraz podobna koncentracja nośników swobodnych i ruchliwość). Znalezienie przyczyny, dlaczego anomalna stała Halla dla jednej z tych próbek nie zależy od temperatury, zaś dla drugiej próbki obserwowana jest silna zależność od temperatury, byłoby ważne z punktu widzenia wyciąganych przez doktorantkę wniosków. W tej części pracy brakuje również krótkiego wyjaśnienia dlaczego wartość anomalnej stałej Halla maleje ze wzrostem koncentracji nośników lub składu metali ziem rzadkich. Szkoda, że nie ma odniesienia uzyskanych wyników doświadczalnych do teoretycznych modeli opisujących rozpatrywane zjawisko, a przedstawionych w rozdziale 8. Na rys. 10.3 oraz 10.4 doktorantka powinna zaznaczyć błędy wyznaczenia wartości anomalnej stałej Halla. Jest to szczególnie ważne w przypadku próbek z germanem, np. dla próbki $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ 849_16 (rys. 10.4) można odczytać, że wartość anomalnej stałej Halla zmienia się o czynnik 2. Zwraca uwagę

interesujący wynik zależności ρ_{xy} w obszarze niskich pól magnetycznych zaobserwowany dla próbek $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$.

Rozdział 11 poświęcony jest badaniom magnetooporu. Bardzo wysoko oceniam analizę magnetooporu w okolicach przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk w ramach modelu Majumdera-Littlewooda. Otrzymane przez doktorantkę wyniki dla bardzo szerokiej klasy materiałów potwierdzają przewidywania modelu, a ponadto, pokazują, że model może być stosowany także dla bardziej rozcieńczonych magnetycznie materiałów. Należy podkreślić, że doktorantka bardzo dokładnie przeanalizowała zależność magnetooporu od temperatury dla materiałów $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ z domieszkami metali ziem rzadkich. W przypadku pozostałych rozpatrywanych związków półprzewodnikowych wyniki doświadczalne są interesujące, chociaż wymagają analizy teoretycznej dotyczącej potencjalnych mechanizmów odpowiedzialnych za ujemny magnetoopór w $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$. Na rys. 11.5 (str. 84) pokazano, że zmiana oporu z polem magnetycznym dla próbki $\text{Ge}_{1-0.045}\text{Mn}_{0.045}\text{Te960}_2$ w $T = 4.2 \text{ K}$ jest asymetryczna ze względu na kierunek przyłożonego pola magnetycznego. Szkoda, że w rozprawie zabrakło wyjaśnienia tego efektu.

Zasadniczą część pracy kończy rozdział 12 będący podsumowaniem rozprawy. Doktorantka w obszerny i przejrzysty sposób przedstawiła najważniejsze rezultaty osiągnięte w ramach pracy. Na uwagę zasługuje fakt, że mgr Brodowska na koniec rozprawy wskazuje również kierunki dalszych badań, co świadczy o głębokim zrozumieniu przez doktorantkę zjawisk fizycznych odpowiedzialnych za własności magnetyczne rozpatrywanych materiałów oraz „osiągnięciu naukowej” dojrzałości.

W części V, w Dodatku C, wzór (12.5) na str. 97 jest niepoprawny.

Moją ocenę pracy obniża niedopracowana redakcja rozprawy. Rozprawa zawiera wiele pomyłek literowych, błędów językowych czy niejasnych sformułowań. Posłużę się następującymi kilkoma przykładami:

- a) Doktorantka pisze „po za” zamiast „poza” (np. str. 74, 91).
- b) Błędne odnośniki: na str. 86 do wzoru (8) zamiast (11.4), na str. 73, „namagnesowanie dla próbek zostało przedstawione w rozdziale siódmym”, powinno być odniesienie do rozdziału szóstego.
- c) Nazwisko Brillouina jest wielokrotnie pisane niepoprawnie, np. Brillouaina (str 32), Brillouena (str 32) czy Briloena (str 33).
- d) Brak wyjaśnienia co oznacza fcc (str 30), czy $Q(i)$ we wzorze 10.2 (str. 74).
- e) Niepoprawne językowo sformułowania, np. str. 23: „zmierzonego przy użyciu układu do pomiaru magnetoptyczny efekt Kerra, str. 41. „co zostało pokazane na

przykładowo pokazane”, str. 82: „bardzo mała wartości ruchliwości”, str. 89: „wygląd strefy Brillouina”.

Nie rozumiem dlaczego doktorantka rysunki oznacza Fig. zamiast Rys. oraz dlaczego na większości rysunków opisy osi są po angielsku?

Podsumowując, uważam, że mimo kilku uwag krytycznych przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Beaty Brodowskiej prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera bardzo bogaty materiał eksperymentalny uzyskany różnymi technikami pomiarowymi, co wskazuje na duży talent doktorantki jako fizyka doświadczalnika. Otrzymane wyniki dotyczą bardzo szerokiej klasy materiałów. Są w pełni oryginalne i istotnie poszerzają wiedzę i zrozumienie zjawisk fizycznych w półprzewodnikowych materiałach półmagnetycznych.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr Beaty Brodowskiej w pełni spełnia wszelkie wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie doktorantki do publicznej obrony pracy.

Dawid Wasik