

Warszawa, 15.01.2016

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Arkadiusza Podgórnego
nt. „Właściwości magnetyczne wybranych półprzewodników A^{IV}B^{VI} z manganem i chromem”

W świetle stale rosnących wymagań stawianych nowoczesnym urządzeniom elektronicznym nie wystarczają już materiały spełniające tylko jedną funkcję. Stąd badania nad materiałami łączącymi szereg zjawisk fizycznych, wśród których można wymienić m. in. materiały inteligentne, multiferroiczne, czy półprzewodniki magnetyczne. Zatem zaproponowana przez Doktoranta tematyka badawcza lokuje się w obszarze zainteresowań nauki światowej, skupionej na poszukiwaniu półprzewodników magnetycznych o wysokiej temperaturze Curie. Praca nad charakteryzacją układów Ge-Pb-Mn-Te i Ge-Pb-Cr-Te łączy przez to walory poznawcze i aplikacyjne.

Pierwsza część rozprawy zawiera obszerną charakterystykę wybranych do badań stopów oraz przedstawienie podstaw fizycznych badanych zjawisk. Autor na wstępie omawia właściwości tellurków germanu i ołowiu. Scharakteryzowano sieć krystaliczną, strukturę pasmową oraz zaprezentowano układ równowagi fazowej. W dalszej części Doktorant omówił wpływ paramagnetycznych jonów na właściwości badanych stopów półprzewodnikowych. Treść tego rozdziału stanowi świadectwo dlaczego rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne stanowią interesującą naukowo i aplikacyjnie grupę materiałów.

Rozdział II poświęcony jest magnetycznym i transportowym zjawiskom w rozcieńczonych półprzewodnikach. Jest to część pracy o dużych walorach informacyjnych i dydaktycznych. Doktorant przestudiował znaczną liczbę publikacji i zebrał aktualne informacje na temat oddziaływań magnetycznych, w tego typu materiałach, o teorii szkieł spinowych oraz zjawisk magnetotransportowych, takich jak przewodnictwo elektryczne, klasyczny i anomalny efekt Halla oraz różne postaci magnetooporu – ujemny, liniowy i szkieł spinowych, które mogą występować w półprzewodnikach półmagnetycznych. Rozdział ten stanowi wartościowe źródło informacji dla młodych pracowników nauki, zawierając zarówno istotne definicje, jak i niezbędny do ich ilustracji formalizm matematyczny. Jednocześnie analiza stanu zagadnienia pozwoliła Doktorantowi na ocenę aktualnego stanu wiedzy i sformułowanie celów pracy.

Część III rozprawy poświęcona jest opisowi metod charakteryzacji materiału. Doktorant wybrał szereg metod w celu oceny struktury materiału, parametrów transportu elektronowego oraz właściwości magnetycznych. Autor rozprawy przedstawia tu podstawy fizyczne poszczególnych technik badawczych, mające określone walory informacyjne dla początkujących naukowców, ale zapewne znane dla doświadczonych badaczy. Do badań struktury i składu chemicznego wybrał Doktorant metodę dyfrakcji rentgenowskiej, fluorescencyjną spektroskopię rentgenowską oraz skaningową mikroskopię elektronową. Do oceny parametrów transportowych Doktorant wykorzystał, specjalnie do tych badań

zestawione, układy pomiarowe do pomiarów transportowych w odpowiednio małych i dużych polach magnetycznych, z wykorzystaniem, dostępnych w instytucje zaawansowanych urządzeń badawczych. Świadczy to o zdolnościach eksperymentalnych Doktoranta i znajomości metod pomiarowych.

Pomiary magnetyczne przeprowadzono w warunkach zmiennego oraz stałego pola magnetycznego i obejmowały one badania podatności magnetycznej oraz namagnesowania.

Należy podsumować, że wybrane przez Doktoranta metody charakteryzacji badanych materiałów są prawidłowe i zapewniają pełną ocenę interesujących parametrów strukturalnych i właściwości fizycznych.

Doktorant wykazał biegłość w przeprowadzaniu pomiarów i interpretacji oraz dyskusji wyników. Wartościowym elementem interpretacji wyników pomiarowych jest zastosowany przez Doktoranta rachunek błędów. Nie jest to często spotykany przypadek w tego typu pracach.

Metodę wytwarzania stopów przedstawił Doktorant w części pracy dotyczącej wyników badań. Podano wyniki badań osobno dla dwóch rozpatrywanych w pracy układów, zawierających odpowiednio domieszki manganu i chromu.

W pierwszej części umieszczono wyniki badań struktury oraz składu chemicznego stopów. Doktorant, korzystając z charakterystycznej dla procesu Bridgmana segregacji składu chemicznego, podzielił wlewkę na plastry i wybrał do badań te o możliwie jednorodnym składzie chemicznym. Należy tu, przy interpretacji wyników, brać pod uwagę fakt, że materiał zawiera nanometryczne wydzielenia i pomiary składu, z różnych obszarów, mogą się różnić jeśli obszary te obejmą zakres dwufazowy, czego trudno jest uniknąć. Nie jest jasne w jakich obszarach uzyskano pomiary pokazane na rys 10.1 i 10.2. W przedstawieniu wyników badań składu chemicznego zastrzeżenie budzi różny sposób jego opisu. Zwykle skład podaje się w procentach atomowych lub masowych (do 100%) lub w ułamkach molowych (do 1). Na rys 11.1 i 11.2 pokazano skład w procentach, chociaż nie wiadomo jakich. Nie jest to jednak spójne ze wzorami w podpisach oraz wynikami podanymi na rys. 10.1 i 10.2. Niemniej należy stwierdzić, że przeprowadzone przez Doktoranta badania składu chemicznego i morfologii mikrostruktury pozwoliły określić budowę fazową i skład poszczególnych faz, a interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń.

W kolejnym rozdziale scharakteryzowano właściwości magnetyczne. Badania te są bardzo szczegółowe i świadczą o dobrej znajomości, przez Doktoranta, zagadnień fizyki magnetyzmu. Autor pracy wykrył dwa przejścia magnetyczne, nazwane odpowiednio wysoko- i niskotemperaturowym. Ze względu na swoją dwufazową budowę i skomplikowane oddziaływania magnetyczne dyskusja uzyskanych wyników nie była prosta. Doktorant zastosował tu szereg komplementarnych technik i obliczeń, które upoważniły Go do sformułowania odpowiednich konkluzji. Na podstawie pomiarów podatności magnetycznej w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego, a także obliczeń współczynnika Mydosha i temperatury zamarzania T_f Doktorant postawił, do dalszej weryfikacji, tezę, że przejście wysokotemperaturowe odpowiada przemianie paramagnetyk – szkło spinowe, zachodzącej w osnowie, zaś niskotemperaturowe związane jest z przemianami w wydzieleniach bogatych w ołów. Zastosowanie przez Doktoranta szeregu komplementarnych technik pomiarowych i modeli teoretycznych jest w pełni uzasadnione ze względu na złożoność zjawisk, będących funkcją właściwości strukturalnych, magnetycznych i transportowych materiału. Wykonane z dużą starannością badania statyczne oraz transportowe potwierdziły ponownie wstępne założenia, że w materiale występuje uporządkowanie magnetyczne typu szkła spinowego. Badania transportowe stanowiły kolejny przyczynek do pełnej charakteryzacji właściwości

fizycznych i, oprócz kolejnego potwierdzenia przemiany do stanu szkła spinowego, pozwoliły wykazać obecność zjawiska anormalnego efektu Halla. Doktorant skutecznie łączy w pracy umiejętności eksperymentatorskie ze znajomością pakietów obliczeniowych. Posługując się pakietem Minit dokonał dopasowania stałych normalnego i anormalnego efektu Halla w funkcji temperatury. Istotnym spostrzeżeniem jest tu wskazanie, że anormalny efekt Halla, w badanych kryształach z dodatkiem Mn, jest powodowany przez proces zewnętrznego rozpraszania skrośnego.

Do ciekawych wniosków doprowadziły także badania przewodności elektrycznej, które wykazały, że obecność domieszki magnetycznej modyfikuje transport elektronowy oraz, że w badanych półprzewodnikach, w większości próbek, w wyższych temperaturach występuje metaliczny charakter zależności temperaturowych, zaś w niskich temperaturach obserwuje się zachowanie typowe dla izolatorów.

W pomiarach magnetooporu Doktorant wykazał, że poniżej 20K występuje ujemny magnetoopór, którego obecność przypisuje rozpraszaniu na jonach manganu, zaś w wyższych temperaturach, stale poniżej T_{SG} , występuje dodatni magnetoopór. Badania eksperymentalne Doktorant ponownie wsparł analizą teoretyczną, wyznaczając wartości stałej wymiany.

Analogiczny sposób postępowania w charakteryzacji materiału przyjął Doktorant dla układu Ge-Pb-Cr-Te. Ocena tej części pracy jest równie wysoka jak i części dotyczącej materiału domieszkowanego manganem. W badanych półprzewodnikach z dodatkiem Cr Doktorant zaobserwował magnetyczne przejście wysokotemperaturowe, charakterystyczne dla przemiany do szkła spinowego, natomiast stan osnowy, w niskiej temperaturze, określa jako uporządkowanie typu szkła spinowego z udziałem stanu typu szkła klastrowego. W badaniach oporności Doktorant wykrył zależność typową dla półprzewodników zdegenerowanych, charakteryzującą się wzrostem wraz z rosnącą temperaturą oraz dziurowy typ przewodnictwa. W badaniach magnetooporu znalazła potwierdzenie teza o złożoności procesów transportowych, które zależą od typu uporządkowania magnetycznego jak również natężenia pola magnetycznego i temperatury. W badanych stopach z Cr wykryto zatem wkład od kwadratowego magnetooporu, w niskich temperaturach oraz ujemny magnetoopór w zakresie przejścia wysokotemperaturowego. W rozdz. 12.4 zawarto bardzo dobrą dyskusję wyników, po raz kolejny, potwierdzającą dobre przygotowanie teoretyczne Doktoranta w zakresie prowadzonych badań. Należy tu podkreślić, że Doktorant w dyskusji wyników powołuje się zawsze na licznie źródła literaturowe, obejmujące w całej pracy 228 pozycji.

Rozprawę kończą podsumowanie i wnioski. Doktorant podsumował tu uzyskane wyniki, z pełną świadomością, że nie wyczerpał wszystkich możliwości charakteryzacji materiału, co wskazał w propozycji dalszych prac badawczych.

Praca napisana jest generalnie dobrym językiem i pozbawiona istotnych błędów językowych. Rysunki są czytelne, dobrze opracowane graficznie i jednorodnie sformatowane.

Poniżej zawarto pewne uwagi szczegółowe i komentarze, mające w większości charakter dyskusyjny i informacyjny, dotyczący różnic terminologicznych w różnych środowiskach naukowych.

- Pewne zastrzeżenie budzi określanie badanych stopów jako kryształy. Są to stopy wielofazowe, a kryształ nie może mieć granic ziaren ani granic międzyfazowych. W tym przypadku należy rozumieć, że osnowa materiału jest monokrystaliczna.
- W żadnym przypadku nie można tych stopów nazywać związkami chemicznymi.
- Nie jest jasne co oznaczają linie na rys. 3.2 (b).

- Komórka FCC to po polsku sieć regularna ściennie centrowana.
- Diagram fazowy to raczej układ równowagi fazowej.
- Układ pseudobinary to układ pseudopodwójny.
- Nukleacja to zarodkowanie.
- W stopach są wydzielenia, a nie wytrącenia.
- Zastrzeżenia budzi też nazywanie atomów domieszki jonami. Jony mają ładunek elektryczny, a atomy w stopie nie.
- W terminologii inżynierii materiałowej matryca to forma w kuźni, zaś w materiale jest osnowa.
- Doktorant łączy jednostki SGS i SI dla własności magnetycznych.
- W jęz. polskim w ułamkach dziesiętnych stawia się przecinki.
- W podpisach do rysunków i tablic nie stawia się w jęz. polskim kropek.

Jak wspomniano powyższe uwagi mają głównie charakter informacyjny i dyskusyjny, i nie umniejszają one, w żaden sposób, osiągnięć naukowych rozprawy.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że Doktorant zrealizował postawione sobie cele pracy i dokonał bardzo wyczerpującej charakteryzacji wpływu domieszki paramagnetycznych metali manganu i chromu na właściwości półprzewodnikowego układu Ge-Pb-Te. Zrobił to wnikliwie z zastosowaniem szeregu technik badawczych wraz z ich odpowiednią interpretacją i dyskusją wyników. Pozwoliło to w pełni zrealizować postawiony cel pracy i wyznaczyć korelacje pomiędzy licznymi właściwościami badanych materiałów oraz parametrami je określającymi.

Uznaję zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Arkadiusza Podgórnego spełnia wymagania określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych oraz wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk.

Biorąc pod uwagę znaczący i wyróżniający się dorobek publikacyjny, w czasopiśmie o dużej randze, co stanowi dodatkowy czynnik weryfikacji walorów naukowych dorobku Doktoranta, wnoszę do Rady Naukowej o wyróżnienie rozprawy.

