



# 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

22.01.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Arkadiusza Podgórnego

## **„Właściwości magnetyczne wybranych półprzewodników AIVBVI z manganem i chromem”**

Tematem rozprawy doktorskiej mgra Arkadiusza Podgórnego są własności magnetyczne i transportowe tellurków germanowo-olowiowych z manganem i chromem.

U podstaw zainteresowania magnetycznymi półprzewodnikami, oprócz oczywiście poznania Natury, leży nadzieja, że materiały te będą bazą dla rozwoju elektroniki spinowej (tzw. spintroniki). Wieloletnie badania półprzewodników magnetycznych zaowocowały lawiną interesujących wyników naukowych, ale jak do tej pory nie wskazały dobrego materiału do zastosowań w układach spintronicznych mogących pracować w temperaturze pokojowej.

Praca mgra Podgórnego wpisuje się w światowe poszukiwania materiałów spintronicznych. Mgr Podgórni zajął się półprzewodnikami grupy IV-VI, tj. tellurkami ołowiowo-germanowymi domieszkowanymi manganem i chromem. Warto zauważyć, że badania tellurków ołowiu z manganem i materiałów im pokrewnych (np. PbSnMnTe) prowadzone są w Instytucie Fizyki PAN od wielu lat i mają najwyższą światową renomę. Celem badań mgra Podgórnego było zbadanie własności magnetycznych i transportowych GePbMnTe i GePbCrTe z nadzieją na znalezienie materiału ferromagnetycznego w temperaturze pokojowej.

Rozprawa doktorska mgra Podgórnego składa się z sześciu zasadniczych części.

**Część I** zawiera przegląd danych literaturowych GeTe i PbTe domieszkowanych manganem i chromem.

W **części II** przedstawiono wybrane zagadnienia teorii zjawisk magnetycznych i transportowych w półprzewodnikach. W szczególności omówiono oddziaływanie typu RKKY, charakterystyczne dla materiałów IV-VI oraz będące jego skutkiem fazy ferromagnetyczną i szkła spinowego. Omówiono też zjawiska efektu Halla (w tym anomalny efekt Halla) oraz magnetooporu w materiałach magnetycznych (w tym w szklach spinowych).

**Część III** poświęcona jest technikom pomiarowym wykorzystanych do charakteryzacji badanych materiałów, tj. strukturalnym metodom rentgenowskim,

skaningowej mikroskopii elektronowej, magnetotransportowi oraz magnetometrii zmiennopolewej (AC) oraz stałopolowej (DC). W części tej zawarto także dyskusję rachunku błędów.

W **części IV** przedstawione są właściwe wyniki charakteryzacji badanych przez mgra Podgórnego materiałów, oddzielnie dla GePbMnTe (IV.11) i oddzielnie dla GePbCrTe (IV.12).

Podstawowe wnioski z tych badań są następujące:

#### Tellurki z manganem:

- Badania strukturalne pokazały, że badane materiały są dalece **niejednorodne**. Zbadane próbki GePbMnTe składają się z matrycy GeMnTe z niewielką domieszką ołowiu i zanurzonych w niej ziaren (lub struktur laminarnych) zbudowanych z PbMnTe z domieszką germanu. Zawartość manganu w obu fazach jest na poziomie kilku procent molowych. Materiały te mogą być uważane za dwufazowe.
- Badania magnetyczne wykazały istnienie dwóch anomalii w podatności AC i DC, jednej w obszarze kilku-kilkunastu K, drugiej w obszarze 90-100K. W oparciu o zależność temperatury, w której obserwowane jest maksimum podatności od częstości (współczynnik  $R_M$ ) i różnicy podatności ZFC (Zero Field Cooled) i FC (Field Cooled) zinterpretowano obie anomalie jako przejścia do fazy szkła spinowego. Z kolei w pomiarach magnetyzacji zaobserwowano gwałtowny wzrost w słabych polach (poniżej 0.5T) i w niskich temperaturach oraz występowanie pętli histerezy, czyli zachowania charakterystyczne dla ferromagnetyków.
- Wyniki pomiarów transportowych dobrze korelują się z wynikami magnetycznymi (w szczególności anomalny efekt Halla). Analiza efektu Halla pozwoliła na wyznaczenie koncentracji dziur w próbkach (na poziomie kilka\* $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>). Temperaturowa zależność magnetooporu powiązana została z własnościami magnetycznymi. W szczególności maksymalny magnetoopór obserwowany był w temperaturach odpowiadających anomalii magnetycznej w okolicach 90-100K.
- Analizę wyników doświadczalnych przeprowadzono w oparciu o prawo Blocha i uzyskano całki wymiany jon-dziura w matrycy (ok. 0.6 eV) i ziarnach (ok. 0.2 eV).
- Podjęta została próba wyznaczenia diagramu fazowego w oparciu o model Sherringtona-Southerna.

#### Tellurki z chromem:

- Badania strukturalne ujawniły **wielofazową** strukturę próbek. Oprócz fazy GeCrTe z niewielką domieszką ołowiu („matryca”) i ziaren GePbCrTe (z przewagą Pb) zaobserwowano w znacznej ilości fazę tellurków chromu.
- Badania magnetyczne wykazały - podobnie jak dla materiałów z Mn - istnienie dwóch anomalii w podatności zmiennopolewej i stałopolowej, jednej w obszarze ok. 40K, drugiej w obszarze ok. 140K. W oparciu o zależność temperatury, w której obserwowane jest maksimum podatności od częstości (współczynnik  $R_M$ ) i różnicy podatności ZFC i FC zinterpretowano anomalie wysokotemperaturowe jako przejścia do fazy szkła spinowego (najprawdopodobniej Cr<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>), zaś niskotemperaturowe w niektórych próbkach jako przejście do szkła spinowego (GeCrTe), a w innych do fazy ferromagnetycznej (GeCrTe o wyższej zawartości Cr). Magnetyzacja w niskich polach i temperaturach gwałtownie narasta z polem, podobnie jak w przypadku próbek z manganem, sugerując fazę ferromagnetyczną.

- Przewodnictwo wykazuje anomalie w tych samych temperaturach, w których obserwowane były anomalie magnetyczne. Z kolei w pomiarach hallowskich nie zaobserwowano anomalnego efektu Halla. W magnetooporze zaobserwowano wyraźne minimum w temperaturach odpowiadających przejściu fazowemu do sugerowanej fazy szkła spinowego.
- Analiza wyników doświadczalnych przeprowadzona w oparciu o model Sherringtona-Southerna doprowadziła do oszacowania całek wymiany jon-dziura w „GeCrTe” (ok. 1.5 - 2.3 eV)

W **części V** zawarto podsumowanie i wnioski.

**Część VI** zawiera bibliografię i dodatki, m.in. spis publikacji oraz wystąpień konferencyjnych mgra Podgórnego.

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. Podsumowanie jest właściwie opisem tego co zrobiono wcześniej, nie zawiera zaś wniosków. Także podsumowania cząstkowe zamieszczone na końcu części przedstawiających wyniki są właściwie streszczeniami poprzedzających je rozdziałów. Myślę, że rozprawa zyskałaby na przejrzystości gdyby te podsumowania i wnioski końcowe były bardziej syntetyczne.

Brak mi też wyraźnego zaznaczenia które eksperymenty doktorant wykonał osobiście, a w których jego rola była mniejsza. Przy czym rozumie się samo przez się, że podstawowym zadaniem doktoranta było przeprowadzenie eksperymentów magnetycznych i transportowych. Nie można też oczekiwać, że wszystkie wysoce specjalizowane eksperymenty charakteryzacyjne będą wykonane w całości przez doktoranta. Tym nie mniej odpowiednia informacja byłaby tu jak najbardziej na miejscu.

Zestawiona literatura, do której odnosi się doktorant jest obszerna (ponad 200 pozycji) i wydaje się być odpowiednia.

Pozytywnie oceniam zamieszczenie na końcu rozprawy spisu publikacji współautorstwa doktoranta, w których zebrano wyniki cząstkowe jego prac. Publikacji tych jest 18, a w 4 z nich mgr Podgórnego jest pierwszym autorem. Oprócz artykułów, wyniki cząstkowe prezentowane były na 20 konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Za **osiągnięcie pracy mgra Podgórnego** uważam uzyskanie danych eksperymentalnych podstawowych własności magnetycznych i transportowych na tych samych próbkach tellurków ołowiu i germanu z manganem i chromem. Wyniki te mogą być cenne dla innych badaczy, a na pewno mogą stanowić przestrożę (lub zachętę) dla wszystkich pragnących zająć się GePbTe domieszkowanym metalami przejściowymi.

Część eksperymentalna rozprawy nie budzi wątpliwości: zastosowano rozmaite i właściwe techniki eksperymentalne (badania strukturalne, magnetometryczne i transportowe), pomiary przeprowadzone zostały zgodnie z zasadami sztuki i na sporym zestawie próbek. Szczególnie podkreślić należy fakt uzyskania i skorelowania wyników magnetycznych z pomiarami transportowymi.

Poważnym problemem badań przedstawionych w pracy jest brak systematycznego zbioru próbek, pozwalającego na śledzenie zjawisk w zależności od jednego tylko parametru (zawartości jednego składnika w próbce), przy pozostałych niezmiennych. Jak rozumiem mgr Podgórnii nie miał wpływu na tę sytuację.

Zastrzeżenia moje budzi dość jednostronna interpretacja otrzymanych wyników. Jest oczywiste, że w przypadku próbek wielofazowych interpretacja jest potencjalnie trudna i trzeba podkreślić, że materiał z jakim mgr Podgórnii miał do czynienia był wyjątkowo niewdzięczny - przez niektórych mógłby w ogóle być uznany za niewart badania. Jednak właśnie w takim przypadku należy podjąć starania aby wyciągnięte były tylko te wnioski, które nie budzą wątpliwości, a te budzące wątpliwość szczególnie przedyskutowane. Alternatywne interpretacje powinny być przeanalizowane, a wątpliwości wyraźnie zaznaczone. Moim zdaniem mgr Podgórnii tego nie zrobił. Przykładem może być identyfikacja anomalii magnetycznych. Prawie wszystkie anomalie zostały zidentyfikowane przez autora jako przejścia do fazy szkła spinowego. Pewne obserwacje wspierają tę hipotezę (zależność temperatury przejścia od częstości pola pomiarowego, wartości współczynnika Mydosha), ale inne wymagają szczególnej dyskusji: bardzo wysokie temperatury przejścia (ok. 90 - 100K) w przypadku szkła spinowego matrycy GeMnTe (o ile te przejścia można przypisać szkłu spinowemu); niskotemperaturowa magnetyzacja o charakterze ferromagnetycznym. W szczególności GeMnTe o podobnej zawartości manganu i podobnej koncentracji dziur jak w przypadku próbek badanych w tej pracy był opisywany w literaturze jako ferromagnetyk (str. 24 rozprawy). Pomocne w rozstrzygnięciu natury przejścia mogłyby być dodatkowe pomiary, w szczególności ciepła właściwego, o ile były w zasięgu doktoranta.

Poniżej przedstawiam listę uwag szczegółowych:

- str. 12: nie do końca jest jasne dlaczego przy założeniu, że celem jest maksymalizowanie temperatury krytycznej fazy ferromagnetycznej „rozwadnia” się GeMnTe ołowiem, skoro PbMnTe ma niskie temperatury krytyczne
- str.28: niezręczne sformułowanie: „...funkcje falowe posiadają stałe wymiany...”
- str.33: Funkcja Brillouina jest właściwa tylko w przypadku gdy stan podstawowy jest multipletem, dobrze oddzielonym od stanów wzbudzonych (operator J jest współliniowy z momentem magnetycznym). Na ogół nie jest to przypadek jonów Cr.
- str. 72: brak rysunku analogicznego do 11.5 dla anomalii niskotemperaturowej
- str. 72: co z wynikami części urojonej podatności?
- str. 72: rozstrzygający o charakterze przejścia fazowego byłby pomiar ciepła właściwego (FM - anomalia, SG - brak anomalii)
- str. 74: dlaczego temp. Curie-Weissa jest niższa od temp. zamarzania?
- str. 75: czy brak zależności temp. zamarzania od składu nie stoi w sprzeczności z obrazem szkła spinowego?
- str. 76: pojęcie „nieaktywnych magnetycznie” jonów nie ma wielkiego sensu, a już z pewnością nie w temperaturach na tyle wysokich, że wszystkie oddziaływania są odmrożone
- str. 77: wbrew opisowi w tekście maksima podatności na rys. 11.8 NIE odpowiadają maksimum podatności zmiennopolewej (rys. 11.4)
- str. 79: brak wyjaśnienia szybkiego narastania magnetyzacji z polem ( $B < 0.5T$ ); podane wyjaśnienie braku nasycenia w wysokich polach jest sprzeczne z szybkim nasycaniem w niskich polach

- str. 80: chętnie widziałbym rysunek bezpośredniego porównania napięcia Halla z magnetyzacją zmierzona na tej samej próbce
- str. 90: fale spinowe są charakterystyczne dla ferromagnetyka, a pr. Blocha w formie 11.2 jest właściwe dla niskich temperatur (wzbudzenia jednomagnonowe). Użycie go do analizy wyników w pobliżu punktu krytycznego bez głębszej dyskusji jest pozbawione sensu.
- str. 91: autor dyskutuje szkło spinowe, a pisze o namagnesowaniu spontanicznym, które jest charakterystyczne dla ferromagnetyka
- str. 93: w fazie paramagnetycznej wszystkie jony Mn są „aktywne” magnetycznie (podobnie uwaga do str. 76)
- str. 103: otwartym pozostaje pytanie czy „matryca” GeCrTe, w swojej strukturze silnie perforowana wytrąceniami  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  i PbCrTe może być uznana za ferromagnetyk. Jeżeli taka struktura nie stanowi - z punktu widzenia oddziaływań magnetycznych - obszaru jednospójnego, to należy spodziewać się całego spektrum czasów relaksacji i w istocie oczekiwać raczej fazy typu szkła spinowego. Zdecydowanie brak rysunku porównującego zależność od częstości anomalii w okolicy 35K przypisanych do szkła spinowego i przypisanych do ferromagnetyka.
- str. 106 i 107: opisy rysunków 12.6 i 12.7 w tekście są sprzeczne z tym co widać na rysunkach: 12.6 - duża i mała różnica FC i ZFC dla obu paneli rysunku; 12.7 - dążenie do zera magnetyzacji ZFC
- str. 108: znowu jony Cr „nieaktywne magnetycznie”! A czego należałoby w/g Autora spodziewać się dla innych stanów ładunkowych chromu? Czy pojawiający się moment magnetyczny pochodzący od niezerowego momentu orbitalnego będzie miał znaczenie?
- str. 114: chyba bardziej odpowiednie byłoby mówienie o „próbkach” niż o kryształach
- str. 115: wytrącenia  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  są ferromagnetyczne poniżej ok. 190K, zatem dla  $T < \text{ok. } 190\text{K}$  stanowią system superparamagnetyczny, zapewne ze wszystkimi jego aspektami (zależność magnetyzacji od częstości, różnica między ZFC i FC...). Dlaczego Autor widzi tu szkło spinowe?
- str. 125: uwagi końcowe są krótkim opisem tego co zostało zrobione w pracy, a nie wnioskami dotyczącymi fizyki badanych materiałów.

Uwagi te nie zmieniają mojej ogólnej pozytywnej oceny pracy.

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



*/Andrzej Twardowski/*