

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

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Valerego Kolkovskiego pt.
„Planar nanostructures made of diluted magnetic semiconductors – epitaxial growth
and transport properties”**

Praca doktorska mgr Valerego Kolkovskiego poświęcona jest nowym półprzewodnikowym, spintronicznym strukturom złączowym i supersieciom wytworzonym na bazie półprzewodników półmagnetycznych rodziny II-VI z Mn. Autor podejmuje kompleksowy program badawczy obejmujący opracowanie technologii i wytworzenie różnych struktur (diod, tranzystorów, supersieci) oraz wszechstronne zbadanie ich właściwości magneto-transportowych oraz magneto-optycznych. Tematyka pracy zawiera się w jednym z najważniejszych obecnie kierunków badań w fizyce ciała stałego związanym z działem spintroniki półprzewodnikowej, w którym w przyrządach elektronicznych wykorzystywane są półprzewodniki magnetyczne. Umożliwia to realizację nowych funkcji elektrycznych i optycznych poprzez kontrolę (polem magnetycznym lub elektrycznym) takich parametrów fizycznych jak polaryzacja spinowa nośników ładunku, rozszczepienie spinowe stanów pasmowych i zależne od spinu przejścia optyczne. Wybór półprzewodników półmagnetycznych rodziny II-VI z bazowym materiałem $Cd_{1-x}Mn_xTe$ jest dobrze uzasadniony ich modelowym charakterem, dobrze zrozumianymi własnościami magnetycznymi i silnymi efektami spinowymi, zarówno w dziedzinie zjawisk optycznych jak i elektrycznych. Zasadnicze znaczenie ma tu także bardzo duże doświadczenie zespołów badawczych IF PAN w wytwarzaniu cienkowarstwowych, półprzewodnikowych struktur II-VI z jonami Mn, opanowanie skutecznych metod domieszkowania tych materiałów na typ n i typ p oraz wypracowane doświadczalne i teoretyczne metody badania właściwości elektrycznych, optycznych i magnetycznych tych materiałów.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr Valerego Kolkovskiego było wytworzenie modelowych bipolarnych, złączowych struktur spintronicznych na bazie półprzewodników II-VI i dokonanie doświadczalnej weryfikacji szeregu nowych koncepcji w dziedzinie bipolarnych układów z półprzewodnikami magnetycznymi. Inspirację teoretyczną do podjęcia tego trudnego zadania stanowił cykl prac teoretycznych Zutica, Fabiana i Das Sarmy przewidujących szereg nowych efektów spinowych w diodach i tranzystorach zbudowanych z półprzewodników magnetycznych, w których o układzie pasm elektronowych decyduje zależne od temperatury i pola magnetycznego rozszczepienie spinowe.

Badane w recenzowanej rozprawie doktorskiej półprzewodnikowe, epitaksjalne struktury złączowe i supersieci zostały, przy zasadniczym udziale autora rozprawy, wytworzone w Środowiskowym Laboratorium Fizyki i Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych (SL3) IF PAN – macierzystym zespole badawczym doktoranta. Także w Laboratorium SL3 wykonano kluczowe badania magneto-transportowe, magneto-optyczne i elektryczne. Zarówno prace technologiczne jak i doświadczalne doktorant wykonał pod opieką naukową promotora, prof. dr. hab. Grzegorza Karczewskiego.

Rozprawa zawiera część wstępną - rozdział 1, w którym krótko przedstawiona jest metoda epitaksji z wiązek molekularnych, podane są podstawowe charakterystyki struktury krystalicznej i elektronowej bazowych materiałów CdTe i CdMnTe, a także omówiony jest, kluczowy dla koncepcji pracy doktorskiej, efekt rozszczepienia spinowego stanów pasmowych w półprzewodnikach półmagnetycznych. Autor przedstawia także ważny dla realizacji zadań pracy doktorskiej problem domieszkowania półprzewodników II-VI na typ n (indem lub jodem) i typ p (azotem). Istotną częścią tego rozdziału jest omówienie półprzewodnikowych struktur złączowych (diod i tranzystorów) i ich magnetycznych analogów (diody spinowej i magnetycznego tranzystora bipolarnego) dyskutowanych w pracach teoretycznych. Rozdział ten spełnia użyteczną funkcję wprowadzającą choć, bez szkody dla rozprawy, można było zrezygnować z niektórych informacji, bardziej szczegółowo omawiając, np. własności magnetyczne półprzewodników II-VI z Mn (brak informacji o ferromagnetyzmie p-ZnMnTe) czy też centra domieszkowe w CdTe i CdMnTe.

W rozdziale 2 omówiona jest koncepcja wytwarzania złącz p-n przy wykorzystaniu ruchomej przesłony i domieszkowania jodem oraz azotem. Autor przedstawia także wykorzystywane w pracy układy pomiarowe (fotoluminescencji, elektroluminescencji oraz efektu Halla i magneto-oporu).

W rozdziale 3 przedstawiono strukturę 30-tu diod magnetycznych wytworzonych na bazie paramagnetycznych warstw n-CdMnTe:I lub p-CdZnMnTe:N oraz niemagnetycznych warstw n-CdTe:I lub p-CdZnTe:N w różnych konfiguracjach binarnych p-n. W diodach typu p-i-n obszar nie domieszkowany stanowią studnie kwantowe CdTe. Omówiono także procedurę wytwarzania kontaktów omowych do warstw typu n i typu p oraz przedstawiono wyniki testów liniowości charakterystyk I-V kontaktów (niestety, tylko w temperaturze pokojowej). Podstawowymi metodami badania złącz p-n zastosowanymi przez doktoranta są pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych I-V i pojemnościowo napięciowych C-V w szerokim zakresie temperatur 50-300 K i pól magnetycznych do 8 T. Niestety, pomiary w niższych temperaturach, w których oczekuje się najsilniejszych efektów spinowych, nie były możliwe ze względu na bardzo duży opór elektryczny struktur związany z wymrażaniem nośników na centra domieszkowe. Na podstawie tych pomiarów autor, w szczególności, zbadał temperaturową zależność parametru n w czynniku eksponencjalnym zależności I(V), charakteryzującego mechanizm przepływu prądu w złączach p-n. Wyznaczył także wielkość bariery potencjału dla transportu elektronowego i dziurowego w takich złączach p-n. Pomiary charakterystyk I-V i C-V w warunkach przyłożonego silnego pola magnetycznego nie wykazały, wbrew oczekiwaniom i przewidywaniom teoretycznym, żadnych istotnych efektów. Autor wykonał także pomiary charakterystyk I-V diod p-n w warunkach oświetlenia promieniowaniem laserowym, obserwując bardzo duży (4-5 rzędów wielkości) wzrost prądu w diodach. Nie zaobserwowano natomiast wpływu stanu polaryzacji promieniowania oświetlającego (σ^+ a σ^-) na charakterystyki elektryczne tych złącz. Dużym sukcesem technologicznym i pomiarowym doktoranta jest wytworzenie diod luminescencyjnych (LED) i wykorzystanie pomiarów elektroluminescencji do analizy efektów spinowych w półmagnetycznych złączach p-n.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań tranzystorowych struktur bipolarnych n-p-n o różnych grubościach paramagnetycznej bazy p-CdZnMnTe:N (od 0.1 do 4 mikronów) z niemagnetycznym emiterem i kolektorem z n-CdTe:I. Pomiary charakterystyk tranzystorowych wykazały, że autorowi udało się wytworzyć tranzystor bipolarny z półmagnetycznym materiałem bazy, ale nie udało się zaobserwować wpływu pola magnetycznego na charakterystyki prądowo-napięciowe takich tranzystorów.

Rozdział 5 poświęcony jest modulacyjnie domieszkowanym, spinowym studniom kwantowym (28 struktur) i supersieciom spinowym (20 struktur) zbudowanym z półmagnetycznych studni kwantowych CdMnTe i niemagnetycznych barier CdMgTe.

Pomiary fotoluminescencji pozwoliły na zidentyfikowanie zarówno świecenia z niemagnetycznych barier jak i świecenia z półmagnetycznych studni CdMnTe z charakterystycznym rozszczepieniem zależnym od pola magnetycznego i polaryzacji promieniowania. Analiza energii oraz stanu polaryzacji promieniowania w funkcji temperatury i pola magnetycznego pozwoliła doktorantowi na zaproponowanie interpretacji widm optycznych, w której przejścia optyczne dla nośników z różnym kierunkiem spinu zachodzą w materiale studni albo bariery (separacja przestrzenna). Autor wykonał także pomiary transportowe (efekt Halla, opór elektryczny) w szerokim zakresie temperatur 1.6-300 K obserwując, w obszarze temperatur pośrednich 20-80 K, silnie nieliniową połową zależność stałej Halla, wskazującą na zmiany koncentracji nośników prądu. Zaproponowany przez autora model fizyczny tych efektów uwzględnia możliwość przewodnictwa elektrycznego zarówno w studni kwantowej CdMnTe jak i dodatkowym kanale przewodzenia w barierze. W pomiarach podłużnego magneto-oporu struktur modulacyjnie domieszkowanych autor zaobserwował jakościową różnicę pomiędzy wpływem pola na opór elektryczny struktur w relatywnie wysokich temperaturach ($T > 40$ K), gdzie obserwuje się standardowy, dodatni magneto-opór orbitalny, a obszarem niskich temperatur, w którym dominuje efekt ujemnego magneto-oporu, najprawdopodobniej związany z mechanizmem słabej lokalizacji.

Badania wykonane w ramach recenzowanej pracy doktorskiej przyniosły szereg ciekawych i wartościowych rezultatów. Najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Valerego Kolkovskiego można krótko podsumować następująco.

1. Wytworzenie szeregu wysokiej jakości epitaksjalnych struktur heterozłączowych (p-n, p-i-n, diod LED, tranzystorów n-p-n) na bazie półmagnetycznego półprzewodnika CdMnTe i niemagnetycznego półprzewodnika CdZnTe.
2. Zbadanie charakterystyk elektrycznych I-V i C-V takich złącz w szerokim zakresie temperatur 50-300 K i pól magnetycznych do 8 T i określenie mechanizmów przewodzenia tych układów złączowych.
3. Wytworzenie supersieci spinowych CdMnTe/CdMgTe i zbadanie wpływu pola magnetycznego na własności magneto-transportowe i magneto-optyczne tych heterostruktur kwantowych, a w szczególności zaobserwowanie w pomiarach luminescencji, indukowanej polem magnetycznym przestrzennej separacji nośników o różnym kierunku spinu.
4. Zaproponowanie modelu fizycznego transportu elektronowego w strukturach modulacyjnie domieszkowanych z uwzględnieniem wpływu pola magnetycznego na różne kanały przewodzenia (w studniach kwantowych i w przypowierzchniowych obszarach materiału bariery elektronowej).

Lektura pracy nasuwa także przedstawione poniżej uwagi.

1) W szeregu miejscach rozprawy (np. na str. 50, 131) autor odwołuje się do modelu fizycznego, w którym uwzględnia się tylko rozszczepienie spinowe stanów elektronowych pasma przewodnictwa pomijając 4-krotnie większy (w półprzewodnikach półmagnetycznych II-VI z Mn) efekt rozszczepienia spinowego stanów pasma walencyjnego. Autor uzasadnia taki model znanym faktem doświadczalnym, iż czas relaksacji spinowej elektronów jest w tych materiałach znacznie dłuższy od czasu relaksacji spinowej dziur. W wyniku tego, np. nierównowagowa polaryzacja spinowa elektronów zanika relatywnie wolno, podczas gdy proces relaksacji spinowej dziur zachodzi ultra szybko. Uznając zasadność tego argumentu w dyskusji procesów wstrzykiwania czy też generacji nierównowagowych nośników, należy zwrócić uwagę, że w rozprawie brak jest jasnego omówienia stosowności tego modelu w dyskusji szeregu wyników doświadczalnych uzyskanych w reżimie stacjonarnym z

przyłożonym do całej struktury stałym, silnym polem magnetycznym. W szczególności nie określono, czy rozszczepienie spinowe pasma walencyjnego jest istotne dla określenia bariery potencjału dla prądów płynących w złączu p-n?

2) Na str. 60 autor podaje, że w przypadku warstw o różnych parametrach sieci krystalicznej wzrost epitaksjalny bez generacji dyslokacji niedopasowania możliwy jest tylko dla materiałów o niedopasowaniu sieciowym $\Delta a/a \leq (1-2) \cdot 10^{-3}$. To przesadnie rygorystyczne kryterium powinno być zastąpione znanym wyrażeniem na grubość krytyczną warstwy pseudomorficznie naprężonej. Dla wielu par materiałów ważne jest także, nie dyskutowane w rozprawie, dopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej w szerokim zakresie temperatur.

3) Na str. 26 autor, słusznie podkreślając kluczowe znaczenie złącza p-n dla bipolarnych przyrządów półprzewodnikowych, niesłusznie zalicza do tej grupy przyrządów także tranzystor polowy – modelowy przykład przyrządu unipolarnego.

4) Rys. 3.18 (str. 102): trudno jest mi podzielić opinię autora, że funkcja Brillouina dobrze opisuje połowę zależność stopnia polaryzacji promieniowania emitowanego przez badaną diodę LED.

Praca napisana jest w języku angielskim w sposób zadowalający, dobrze uporządkowany z czytelnym materiałem graficznym. Większa staranność redakcyjna pozwoliłaby zapewne autorowi uniknąć dużej liczby potknięć edytorsko-językowych i niejasnych (czasem mylnych) sformułowań, w szczególności:

1) mylne określenia, np.: str. 9 „*spin electromagnet sources*”, str. 95 i 105 „*spin polarized light*”;

2) błąd graficzny, na stronie 24 na rys. 1.11a przedstawiającym charakterystkę I-V modelowego złącza p-n, zerowemu napięciu odpowiada, błędnie, niezerowy prąd;

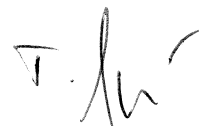
3) mylący tytuł paragrafu 2.3 (str. 61) „*MBE growth process using flux monitor technique*” sugeruje procedurę, w której kluczową rolę odgrywa analiza strumieni molekularnych;

4) błędny termin, określenie „*X-point*” na str. 63 to, oczywiście, „ *λ -point*” - termin o precyzyjnym znaczeniu fizycznym.

Należy podkreślić, że niezależnie od powyższych uchybień, mgr V. Kolkovsky w swojej pracy doktorskiej dobrze zrealizował szeroki program wartościowych prac technologicznych i doświadczalnych badań właściwości elektrycznych, magneto-transportowych i magneto-optycznych szeregu bipolarnych struktur złączowych oraz supersieci spinowych na bazie półprzewodników półmagnetycznych rodziny II-VI. Umiejętne wykorzystanie możliwości stanowiska technologicznego do wzrostu warstw epitaksjalnych II-VI pozwoliło autorowi na wytworzenie szerokiej gamy wysokiej jakości bipolarnych struktur złączowych (diod i tranzystorów). Do badań doświadczalnych tych struktur doktorant zastosował zarówno znane techniki magneto-transportowe (efekt Halla, magneto-opór) i magneto-optyczne (fotoluminescencja, elektroluminescencja) jak i pomiary elektrycznych charakterystyk I-V i C-V złącz półprzewodnikowych. Wskazuje to na bardzo dobre opanowanie przez doktoranta metod doświadczalnych stosowanych w badaniach heterostruktur półprzewodnikowych. Postawione przed doktorantem trudne zadania technologiczne i pomiarowe zostały dobrze zrealizowane. Należy stwierdzić, że choć większość z inspirowanych pracami teoretycznymi nowych efektów spinowych w diodach i tranzystorach magnetycznych nadal czeka na weryfikację doświadczalną, to szereg wyników uzyskanych przez doktoranta, w szczególności w zakresie wytwarzania półmagnetycznych struktur p-n, jest istotnym wkładem do tej dziedziny.

Wyniki badawcze uzyskane przez doktoranta mają już swoje odzwierciedlenie w 3 pracach opublikowanych i 2 przyjętych do druku w międzynarodowych czasopismach i wydawnictwach fizycznych.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Valerego Kolkovskiego pt. „*Planar nanostructures made of diluted magnetic semiconductors – epitaxial growth and transport properties*” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.



Tomasz Story