

prof. dr hab. Maria Kamińska
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Viktara Stsefanovicha
pt. „Magnetyczne właściwości rozcieńczonych półprzewodników
magnetycznych (Ga,Mn)As o orientacji podłoża (113)A oraz (Ga,Mn)N”**

Praca doktorska Pana mgr Viktara Stsefanovicha pt. „Magnetyczne właściwości rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych (Ga,Mn)As o orientacji podłoża (113)A oraz (Ga,Mn)N” dotyczy charakteryzacji i modelowania wymienionych w tytule pracy materiałów, ze szczególnym naciskiem na ich właściwości magnetyczne.

Od roku 1997 jesteśmy świadkami narodzin i rozwoju nowej dziedziny nauki - spintroniki, dla której podstawowym obiektem zainteresowania jest elektronowy moment magnetyczny. Pierwsze, skomercjalizowane już urządzenia spintroniczne, wykorzystują spin elektronu w klasycznych ferromagnetykach metalicznych. Znacznie bardziej fascynująca dla fizyka spintronika półprzewodnikowa, mająca w perspektywie szersze przyszłościowe zastosowania, nie opuściła jeszcze laboratoriów, ale jest w nich intensywnie rozwijana. W szczególności poszukuje się półprzewodników, które uporządkowanie ferromagnetyczne utrzymywałyby do temperatur pokojowych. W wielu laboratoriach światowych sięga się w tym celu do tzw. rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, czyli półprzewodników wysoko domieszkowanych metalami przejściowymi. W badaniach tych materiałów, rozpoczętych jeszcze przed narodzinami spintroniki, bardzo dużą rolę odegrały polskie grupy badawcze. Pierwsze obserwacje ferromagnetyzmu w rozcieńczonym półprzewodniku magnetycznym PbSnMnTe z 1986r. zawdzięczmy Storemu i inn.[1]; równocześnie zwrócona została uwaga na rolę dziur jako centrów pośredniczących w oddziaływaniach wymiany między lokalnymi momentami magnetycznymi domieszek metali przejściowych, co w efekcie skutkowało długozasiegowym porządkiem magnetycznym. Badania związków III-V wysoko domieszkowanych metalami przejściowymi, prowadzone w ostatnich dwudziestu latach pokazały, że mechanizm wymiany z uczestnictwem swobodnych dziur jest efektywny w GaMnAs. Nie jest jednak przesądzone, że jest to jedyny mechanizm, który może skutkować długozasiegowym porządkiem ferromagnetycznym w materiałach półprzewodnikowych. Fascynujące jest poznanie i zrozumienie natury oddziaływań wprowadzających dalekozasięgowy porządek magnetyczny, co może w efekcie pozwolić na znalezienie półprzewodników z wysoką,

przekraczająca pokojową, temperaturą Curie. Ferromagnetyczne półprzewodniki otrzymuje się i bada w szeregu ośrodkach japońskich, amerykańskich i europejskich. Modelowym dla tych badań jest wspomniany (Ga,Mn)As. Choć rekordowe temperatury Curie w tym materiale są około 100K niższe od pokojowej, tym niemniej prowadzone w wielu laboratoriach świata szerokie badania tego materiału i struktur na jego bazie, pozwalają poznać podstawowe właściwości magnetyczne półprzewodników magnetycznych, jak również oddziaływania magnetyczne w różnego typu strukturach. Warty podkreślenia jest więc fakt, iż badania podjęte przez Pana mgr Viktara Stsefanovicha znajdują się w nurcie badań fizyki półprzewodników magnetycznych prowadzonych aktualnie na świecie i dokładają kolejną cegiełkę w rozumieniu tej klasy materiałów.

Praca Pana mgr Viktara Stsefanovicha składa się z dwóch wyraźnie wyodrębnionych części. Pierwsza dotyczy właściwości magnetycznych warstw (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu GaAs o orientacji (113) w zespole prof. Dietera Weissa z Uniwersytetu w Regensburgu. Druga część dotyczy właściwości magnetycznych warstw (Ga,Mn)N hodowanych na podłożu szafirowym metodą MOVPE w zespole prof. Alberty Bonanni z Uniwersytetu w Linz. Zgodnie z tym, co Autor pisze we Wstępie rozprawy, w pierwszej części pracy zamiarem było zbadanie, na ile przewidywania teoretyczne wychodzące z modelu *p-d* Zenera, pracują w bardziej ogólnym przypadku niż w głównie rozważanym dotychczas w literaturze warstw (Ga,Mn)As hodowanych na podłożach (100). Celem drugiej części pracy było zbadanie właściwości magnetycznych warstw (Ga,Mn)N o zawartości Mn poniżej 1% w celu lepszego zrozumienia oddziaływań magnetycznych w materiałach o większej zawartości manganu.

W rozprawie doktorskiej Pana mgr Viktara Stsefanovicha znajdujemy kolejno:

1. Wstęp, w którym Autor uzasadnia podjęcie swoich badań.
2. Rozdział 1 i 2, w których zawarte zostały informacje zaczerpnięte z literatury na temat właściwości strukturalnych, elektronowych i magnetycznych odpowiednio (Ga,Mn)As i (Ga,Mn)N.
3. W rozdziale 3 opisane zostały metody pomiarowe i aparatura zastosowana w pracy do badania warstw magnetycznych.
4. W rozdziałach 4 i 5 Autor przechodzi do opisu własnych prac badawczych, ich wyników i analizy tych wyników dla odpowiednio (Ga,Mn)As i (Ga,Mn)N.
5. W podsumowaniu Autor zawarł skrócony opis najważniejszych osiągnięć pracy oraz propozycję dalszych kierunków badań w obszarze podjętych tematów.

6. W dodatku A dołączony został tekst programu napisanego przez Autora pracy. Program wspomaga analizę pomiarów wykonanych przy pomocy SQUIDA, uwzględniając skończone rozmiary geometryczne próbki. Typowe oprogramowania przybliżają próbkę przez obiekt punktowy i prowadzą do kilkuprocentowych błędów. Zwiększenie dokładności pomiaru dzięki uwzględnieniu rozmiarów próbki było istotne, w szczególności ze względu na fakt, że dla mierzonych struktur warstwowych sygnał pochodzący od warstwy magnetycznej stanowił jedynie kilka procent całkowitego sygnału – reszta pochodziła od materiału podłoża.
7. Dodatek B zawiera spis prac Autora, wśród których trzy pierwsze, opublikowane w Physical Review B, związane są z pracą doktorską (w dwóch z nich Pan mgr Viktor Stsefanovich figuruje jako pierwszy autor). Ponadto z pozostałych sześciu prac ze współautorstwem Pana mgr Viktora Stsefanovicha, w dwóch jest on pierwszym autorem wbrew porządkowi alfabetycznemu, co wskazuje na dominujący udział, pomimo że materiał z tych prac nie wszedł do rozprawy doktorskiej.

Patrząc na wyraźnie dwuskładnikową rozprawę doktorską Pana mgr Viktora Stsefanovicha odnoszę wrażenie, że części pierwszej poświęcił on zdecydowanie więcej czasu i przemyśleń. W części tej znalazł się nowy materiał doświadczalny dotyczący właściwości magnetycznych klasycznego rozcieńczonego magnetycznego półprzewodnika z grupy materiałów III-V, czyli (Ga,Mn)As. Autor wykorzystał warstwy hodowane na podłożu z GaAs o niestandardowej orientacji; wzrost odbywał się w kierunku [113]A, a nie jak w głównie mierzonych do tej pory warstwach [001]. Wybór kierunku wzrostu o niższej symetrii niż typowo mierzone dotąd warstwy, a ponadto badania próbek w funkcji wygrzewania, prowadzącego do wzrostu koncentracji dziur wskutek dyfuzji międzywęzłowego manganu, pozwoliły mu na pełniejszy od dotychczasowego opis anizotropii magnetycznej (Ga,Mn)As. Potwierdził, że w wyższych temperaturach, kierunkiem łatwym namagnesowania jest kierunek [110], niezależnie od koncentracji dziur. W niskich temperaturach zachodzi reorientacja osi łatwych namagnesowania do w pierwszym przybliżeniu pary kierunków [100] oraz [010], zaś wektor namagnesowania wykonuje skomplikowany ruch pomiędzy płaszczyznami (001) i (113). Temperatura reorientacji spinowej przesuwana się do niższych temperatur dla próbek o wyższej koncentracji dziur. Autor wyznaczył wartości stałych anizotropii magnetycznej, dopasowując do krzywych namagnesowania fenomenologiczny model, uwzględniający anizotropię kubiczną, anizotropię jednoosiową z kierunkiem [110] oraz dwie anizotropie jednoosiowe z kierunkami [113] i [001], połączone w jedną i opisane wspólnymi parametrami. Wyznaczył również zależności temperaturowe stałych anizotropii. Wyznaczone stałe anizotropii dobrze opisują wyniki zależności kątowych pola magnetycznego, dla którego Autor

obserwował rezonans ferromagnetyczny, co jest potwierdzeniem poprawności stosowanego modelu i otrzymanych parametrów opisujących anizotropię magnetyczną. Uważam to za ważny wynik pracy. Dodatkowo mgr Viktor Stsefanovich obliczył wartości stałych anizotropii w zależności od koncentracji nośników i porównał z nimi wartości zmierzone. Przedyskutował mechanizmy odpowiedzialne za otrzymane zgodności i rozbieżności. Warto zauważyć również, że na podstawie wyznaczonych różnic w składowych tensora naprężenia ścinającego wyznaczonych i teoretycznych Autor zasugerował występowanie preferencji wbudowania Mn podczas procesu wzrostu.

Druga część pracy mgr Viktora Stsefanovicha dotyczy warstw (Ga,Mn)N hodowanych metodą MOCVD o zawartości Mn poniżej 1%, a więc w zakresie składów, dla których nie obserwuje się ferromagnetyzmu. Charakteryzacja tych warstw obejmowała pomiary strukturalne i magnetyczne. Nie stwierdzono wydzielenia innych faz poza (Ga,Mn)N oraz nie obserwowano długozasięgowego uporządkowania spinów manganu. Pomiary namagnesowania pokazały anizotropię dla kierunków pola magnetycznego równoległego i prostopadłego do osi c kryształu. Identyczne zachowanie raportowane było w opublikowanej w 2005r. pracy Goska i inn.[2], gdzie autorzy dopasowali krzywe eksperymentalne do modelu uwzględniające pole krystaliczne z uwzględnieniem heksagonalnej struktury wurcytu, efekt Jahna-Tellera oraz oddziaływanie spin-orbita. Mgr Viktor Stsefanovich informuje o swoim dopasowaniu otrzymanych wyników eksperymentalnych, ale nie podaje i nie dyskutuje otrzymanych parametrów. Niestety nie cytuje wspomnianej pracy z analogicznymi do swoich wynikami eksperymentalnymi, a wskutek braku informacji o otrzymanych parametrach nie sposób ich porównać z wielkościami uzyskanymi w pracy [2]. W rozprawie doktorskiej mgr Viktora Stsefanovicha pojawiają się pytania na temat rozróżnienia konfiguracji d^4 i d^5+h neutralnego akceptora Mn(3+) w GaMnN. Problem ten był przedmiotem publikacji w ponad 10 pracach z listy filadelfijskiej dr Agnieszki Wołoś, gdzie w sposób systematyczny wykazała ona, jak zachowuje się neutralny akceptor Mn w związkach III-V, włączając w to dokładne studia tej konfiguracji w GaN. Oczywiście, można nie zgadzać się z wynikami prac innych, ale jeśli powraca się do rozwiązywania jakichś problemów, wydaje się naturalnym nawiązanie do wyników opublikowanych w literaturze i ustosunkowanie się do nich. Rozdział 5.3 „Właściwości magnetyczne (Ga,Mn)N” Autor rozprawy kończy następującymi stwierdzeniami: „Stosunkowo duży limit rozpuszczalności jonów Mn w GaN (przypominam, że chodzi tu o 1% - przypisek recenzenta) jest niezmiernie ważny z punktu widzenia poszukiwań długozasięgowego uporządkowania ferromagnetycznego, przekazywanego za pomocą nośników swobodnych. To nie tylko pozwala oczekiwać wysokiej koncentracji jonów Mn, istotnej dla istnienia długozasięgowego uporządkowania, ale również pozwala spodziewać się, że efekty pochodzące od nośników

swobodnych nie będą zamaskowane sygnałem z nanokryształów o różnych fazach”. Zdania te zdają się sugerować możliwość dokonania postępu, jeśli nie przełomu w możliwości uzyskiwania warstw ferromagnetycznych, z czym się nie zgadzam. W GaMnN mamy sytuację wysokiego spinu Mn w kryształach typu n, ale wtedy oddziaływania wymienne za pośrednictwem elektronów są bardzo słabe. W kryształach typu p mamy zmniejszony spin jonów Mn, należy zapewnić wysoką koncentrację dziur, co jest niezwykle trudne, a 1% centrów Mn o obniżonym momencie magnetycznym nie doprowadzi nas do temperatur Curie zasadniczo różnych od poniżej 10K. Już w 2006r. raportowana była temperatura Curie 8K dla GaMnN z 6.3%Mn [3]. Na samym początku rozdziału 5.4 „Poszukiwania ferromagnetyzmu” Autor rozprawy znowu powtarza nieaktualne już stwierdzenia z publikowanych prac na temat możliwości otrzymania ferromagnetyzmu z 5% Mn w (Ga,Mn)N. Ze stwierdzenia tego wycofali się już nawet autorzy cytowanych prac. W ostatnim fragmencie rozprawy doktorskiej Mgr Viktor Stsefanovich opisuje swoją nieudaną próbę powtórzenia wyników opublikowanych w 2009 roku przez grupę amerykańską otrzymania ferromagnetyzmu w strukturach wielowarstwowych, gdzie wysokooporowa warstwa GaMnN znajdowała się w sąsiedztwie domieszkowanej na typ p warstwy (Al,Ga)N:Mg. Niestety wyniki Autora rozprawy potwierdzają, że po dziesięciu latach intensywnych poszukiwań wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu w GaMnN jesteśmy bardzo odlegli od sukcesu. Za najważniejszy rezultat tej części rozprawy doktorskiej paradoksalnie uważam wynik pokazujący brak powtarzalności osiągania ferromagnetyzmu GaMnN, nawet w strukturach, gdzie można zapewnić podwyższoną koncentrację dziur. Spełnienie warunków uporządkowania ferromagnetycznego za pośrednictwem dziur w GaMnN wydaje się bardzo, bardzo trudne.

W pracy znalazłam jeszcze kilka drobnych błędów, takich jak:

- Na stronie 39 Autor rozprawy wyciąga wniosek o mniejszej efektywności procesu dyfuzji międzywęzłowych jonów Mn w kierunku powierzchni w badanych próbkach o orientacji podłoża (113) w stosunku do warstw hodowanych podłożach o orientacji (001). Wniosek ten jest moim zdaniem całkowicie nieuzasadniony, gdyż porównanie należy robić dla warstw o takiej samej grubości, porównywać próbki wygrzewane w tych samych temperaturach i dla takich samych czasów. Dopiero wtedy wnioski mogą być miarodajne.
- Str.43 Autor pisze kilkakrotnie o „kierunku pomiaru” zamiast kierunku zewnętrznego pola magnetycznego.
- Str. 14 – niezrozumiałe określenie „fotoemisja absorpcji promieniowania X”.
- Str. 51 rys. 4.6 – najprawdopodobniej błędny podpis przy określaniu strzałek – jest to niezgodne z tendencjami obserwowanymi na rys. 4.1.

- Str. 58, rys. 4.10 – Autor stosuje niekonsekwentnie oznaczenia (), [] i $<$ $>$ dla płaszczyzn i kierunków.
- Str. 59 – Autor mówi o konieczności wprowadzenia dodatkowego naprężenia dla próbek wygrzewanych, kiedy typowo wygrzewanie prowadzi do obniżenia naprężeń w materiałach – brak komentarza w tej kwestii.
- Str. 50 , linijka 10 – chodzi chyba o próbki S2 i S3.

Podsumowując, moja ogólna ocena przedstawionej mi do recenzji pracy jest dobra. Zdecydowanie wyżej oceniam pierwszą część rozprawy, druga wydaje się niedopracowana. Należy jednak stwierdzić, że Autor wykonał szereg eksperymentów na półprzewodnikach magnetycznych oraz opracował otrzymane wyniki stosując modele teoretyczne i dopasowując obserwowane zależności. Praca doktorska Pana mgr Viktora Stsefanovicha jest zauważalnym wkładem do naszej wiedzy o półprzewodnikach magnetycznych, jej rezultaty zostały opublikowane w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Rozprawa spełnia warunki stawiane pracom doktorskim i podane w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i tytule w zakresie sztuki. Zgodnie z Artykułem 13 tej Ustawy praca została przygotowana pod opieką promotora i stanowi oryginalne rozwinięcie problemu naukowego anizotropii magnetycznej warstw (Ga,Mn)As, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Pana mgr Viktora Stsefanovicha w zakresie oddziaływań magnetycznych w półprzewodnikach, a także wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia przez niego pracy naukowej.

W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Viktora Stsefanovicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 16 grudnia 2010 r.

Marie Kamińska

- [1] T.Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel and P.A. Wolff, Phys. Rev. Lett. **56**, 777 (1986)
 [2] J. Gosk, M. Zajac, A. Wolos, M. Kaminska, A. Twardowski, I. Grzegory, M. Bockowski and S. Porowski, Phys. Rev. **B71**, 094432 (2005)
 [3] E. Sarigiannidou et al. Phys. Rev **B74**, 041306R (2006)