

**Recenzja pracy doktorskiej Aloyzasa Siusysa: „(Ga, Mn)As- (In,Ga)As
nanowires- MBE growth, structural and magnetic properties.
Instytut Fizyki PAN, promotor prof. Janusz Sadowski**

Praca doktorska powstała na podstawie 4 opublikowanych prac, z których, niestety, tylko jedna ma za pierwszego autora Doktoranta (oprócz tego, Doktorant jest współautorem jeszcze tylko jednej opublikowanej pracy).

Temat pracy jest niezwykle ważny i interesujący naukowo ze względu na poszukiwania materiału, który miałby jednocześnie własności półprzewodnikowe i ferromagnetyczne z wysoką temperaturą Curie. Tego rodzaju materiał mógłby zrewolucjonizować światową elektronikę. GaMnAs jest jednym z ważniejszych kandydatów na taki materiał. Oprócz tego, sam wzrost nanodrutów posiada w dalszym ciągu wiele niewyjaśnionych tajemnic, wymagających zarówno badań eksperymentalnych, jak i tworzenia modeli teoretycznych.

Opanowanie przez Doktoranta technologii wzrostu dobrych strukturalnie drutów kwantowych (NW-nanowires) typu rdzeń-otoczka (core-shell) układu (Ga, Mn)As-(In,Ga)As uznać należy za osiągnięcie światowego formatu, i było czynnikiem decydującym dla mojej pozytywnej recenzji opisywanego doktoratu. Na szczególne uznanie zasługuje hodowanie drutów kwantowych (core) GaAs i InGaAs w stosunkowo wysokich temperaturach (HT- ok. 550°C), a następnie otoczki (shell) GaMnAs w niskich (LT-ok. 220°C) dla umożliwienia dużej inkorporacji manganu. Pomysł ten pojawił się wcześniej, ale Doktorant go twórczo wykorzystał.

Uzyskanie przez Doktoranta dobrych morfologicznie i strukturalnie nanodrutów core-shell musiało być poprzedzone dziesiątkami nieudanych prób, których opis nie mógł się znaleźć ani w publikacjach, ani w przedstawianej pracy doktorskiej. Jest to typowy problem niemal wszystkich prac technologicznych (nie ma sensu tracić czasu na badanie niudanych próbek), i w pewnym sensie usprawiedliwiający wszelkie niedociągnięcia pracy, które będą przedstawione poniżej.

Za bardzo ciekawe można uznać wyniki uzyskane dla próbek z rdzeniem InGaAs, który krystalizował w strukturze nie blendy cynkowej, a wurcytu. Kwestia, dlaczego atomy układają się w różnych sekwencjach w zależności od warunków wzrostu, jest jedną z najszerzej dyskutowanych w gremiach specjalistów od wzrostu kryształów i warstw epitaksjalnych. Wyniki eksperymentalne zaprezentowane w pracy stanowią ważną „cegielkę” w tej dyskusji.

Uwagi krytyczne

1. Cel pracy.

Na stronie 4, pierwsze zdanie na temat motywacji pracy jest następujące: „Celem półprzewodnikowej spintroniki jest znalezienie materiału odpowiedniego do zastosowań w temperaturze pokojowej. To znaczy, że temperatura Curie powinna być powyżej 400 K”. Nie ma jednak następnie żadnego przekonującego argumentu, że stosowanie nanodrutów (Ga, Mn)As- (In,Ga)As ma jakiegokolwiek szanse na osiągnięcie ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej. Jako końcowy rezultat dla jednej z próbek osiągnięto ferromagnetyzm około temperatury 20 K, co przy celu 400 K można byłoby uznać za porażkę. Dlatego brakuje mi w pracy podania innych celów pracy, na przykład, zrozumienia mechanizmów wzrostu nanodrutów, czy tworzenia się domen ferromagnetycznych. Wyartykułowanie takich celów mogłoby znacznie lepiej ukierunkować badania, inaczej mówiąc, lepiej byłoby, gdyby Doktorant postawił na wstępie kilka szczegółowych pytań, na które, dzięki wykonanym eksperymentom, znalazł następnie odpowiedzi.

2. Wybór badanych próbek

Praca przedstawia opis pięciu próbek:

A) rdzeń GaAs, otoczka GaMnAs na podłożu GaAs z udziałem „nanokropki” Au,

B) rdzeń GaAs, otoczka GaMnAs na podłożu Si z udziałem nanokropki Ga.

Uwaga: Doktorant używa określenia „nanodroplet” (stąd „nanokropki”), co jest usprawiedliwione w przypadku Ga, ale niekoniecznie w przypadku Au, dlatego użyłem cudzysłowu.

Obie próbki krystalizowały w strukturze kubicznej blendy cynkowej. Pozostałe trzy próbki występowały w strukturze heksagonalnego wurreytu, i były wyhodowane na podłożu GaAs z udziałem nanokropki Au:

C) rdzeń InGaAs, otoczka GaMnAs,

D) rdzeń InGaAs, bariera AlGaAs, otoczka GaMnAs,

E) rdzeń InGaAs, bariera AlGaAs, otoczka GaMnAs, bariera LT GaAs.

Wydaje się, że próbka B burzy logiczną sekwencję pozostałych próbek, ponieważ jako jedyna jest wyhodowana na podłożu Si z udziałem nanokropki Ga, a także z dużym niedopasowaniem sieciowym GaAs-Si, być może relaksowanym przez dyslokacje. Ze względu na to, iż najważniejszymi próbkami są C, D i E, oraz że nie ma odpowiedniej dyskusji nad przyczyną różnic między próbkami A i B, rozdział na temat próbki B uważam za niepotrzebny.

Brakuje mi natomiast porównania z warstwami lateralnymi hodowanymi w identycznych warunkach. Jestem przekonany, że Doktorant takie wykonywał, i szkoda, że wyniki te nie zostały umieszczone w doktoracie.

3. Pomiar zawartości Mn w GaMnAs.

Doktorant podaje dla wszystkich badanych próbek zawartość Mn w GaMnAs równą 5% (przy 95% Ga) na podstawie badań EDS (EDX). Jednak na stronie 150 czytamy zdanie, że „analiza ilościowa metodą EDS wymaga kalibracji, a jednym z rozwiązań jest porównywanie stosunku sygnału pików, np., Mn/As dla różnych obszarów próbki.” Nie rozumiem takiego podejścia, bo bez choćby jednej kalibracji ilościowej zawartości Mn można jedynie wnioskować, czy manganu w danym miejscu jest mniej, czy więcej, ale nie ile atomów jest w próbce obecnych. Poza tym, przy bardzo niskiej temparturze wzrostu jakaś część manganu występuje w pozycjach międzywęzłowych i arsenowych, czego EDS nie jest w stanie stwierdzić.

Nawet jeżeli jednak przyjmiemy, iż w próbce występuje 5% Mn, to nie wiemy, czy Mn występuje w parach, trójkach, czwórkach, itd. Dopiero przy pewnej wielkości wydzielenia MnAs możemy je zidentyfikować metodą EDS, czy XRD.

Kwestia występowania manganu w różnym otoczeniu atomowym jest zarówno istotna dla własności magnetycznych warstwy GaMnAs, jak i jej własności półprzewodnikowych, i powinna być w pracy lepiej wyeksponowana. Chodzi tu z jednej strony o opis literaturowy i wyniki dla warstw GaMnAs hodowanych w różnych warunkach- czy takie próbki były badane metodami typu EXAFS, próbującymi najbliższe otoczenie atomów manganu? -czy były badania defektów metodą DLTS, na przykład, najrozmaitszych kompleksów manganu i defektów punktowych? Z drugiej strony, Doktorant powinien bardziej krytycznie spojrzeć na ewentualne różnice między warstwami GaMnAs, a nanodrutami, bo warunki ich wzrostu są diametralnie różne.

4. Kwestia występowania naprężeń

Na stronie 26 czytamy, iż w pracy szczególną wagę będzie się przywiązywać do zrozumienia naprężeń w otoczkach GaMnAs. Czytając dalsze rozdziały jednak trudno się dopatrzeć na czym to zrozumienie miałoby polegać. Doktorant w swojej pracy nie podaje podstawowej zależności parametrów sieci GaMnAs w zależności od zawartości manganu, ani od temperatury wzrostu (LT GaAs ma powiększone stałe sieci). Jedyne próby pomiaru naprężeń były wykonane dla próbki E i EAR, ale nie do końca udane (pomiar XRD dla tego typu próbek nie są łatwe). Naprężenia zaś we wszystkich opisywanych przypadkach wpływają na mod wzrostu oraz na własności magnetyczne warstw GaMnAs. Na przykład, można zadać pytanie, czy wbudowywanie się manganu jest identyczne przy naprężeniu rozciągającym, jak i ściskającym.

Naprężenia w drutach kwantowych są stosunkowo łatwo modelowalne metodą elementów skończonych (specjalizuje się w tym, np., grupa prof. Dłużewskiego z IPPT, ale są też programy komercyjne), i szkoda, że takiego modelowania Doktorant nie wykonał.

5. Problem metastabilności defektów w LT GaMnAs

W pracy czytamy, iż we wszystkich próbkach ilość atomów arsenu w miejscu galu (antisite) jest na poziomie 10^{19} cm^{-3} . Skąd to wiadomo? Czy wzrost w różnych kierunkach krystalograficznych daje takie same gęstości tych defektów? Czy Mn zmienia ich ilość?

Badania własności magnetycznych wykonywane były w niskich temperaturach, w których defekty związane z atomami arsenu w miejscu galu przy oświetleniu (używając pewnych długości fali) wykazują własności metastabilne (przemieszczanie się atomów w inne pozycje). Autor doktoratu nie wspomina nic, czy domieszkowanie Mn w jakikolwiek sposób wpływa na własności tych defektów. Bardzo ciekawą jest też kwestia, czy przejście do własności ferromagnetycznych może w jakikolwiek sposób powodować interakcję z tymi metastabilnymi defektami. Szkoda, że w recenzowanej pracy ten wątek się nie pojawił.

6. Badania XRD

W pracy metodą XRD została przebadana jedynie próbka E i próbka EAR. Wnioskiem z mapowania sieci odwrotnej wykonanym na synchrotronie Lund jest to, że nanodrut w próbce E mają w przeważającej części strukturę wurcytu. Inne fazy (blendy cynkowej ZB i zbliźnianej blendy cynkowej TW) dają silniejsze piki po usunięciu nanodrutów, co wskazuje na to, że warstwy InGaAs i GaAs w strukturze ZB i TW występują głównie w warstwie parazytycznej pomiędzy drutami, ale nie wykluczają, iż niektóre z nanodrutów posiadają także te fazy.

Doktorant pisze na stronie 121, iż warstwy InGaAs w strukturze ZB są plastycznie zrelaksowane. Patrząc jednak na parazytyczną warstwę na rys. 3.41b wydaje się, iż jest ona nieciąga, i relaksacja mogła być z równym powodzeniem elastyczna.

Doktorant pisze, że badania XRD wykonane zostały na synchrotronie ze względu na silniejszą wiązkę promieniowania. Przy długości nanodrutów kilku mikronów i wypełnieniu powierzchni nawet kilkuprocentowym, sygnał na standardowych urządzeniach rentgenowskich (kamera Lauego, dyfraktometr proszkowy- figury polowe) powinien być bez problemu rejestrowalny. Jeżeli nie był, powinno to zostać skomentowane, a jeżeli takie pomiary nie były próbowane, to szkoda, bo można było uzyskać szereg ważnych rezultatów.

7. Badanie modów wzrostu

Rozdział 1.5.1 jest bardzo dobrze napisanym pogładowym wyjaśnieniem jak wzrasta nanodrut pod nanokroplą metalu. Nie wyjaśnia jednak dlaczego prędkość wzrostu w kierunku pionowym jest pod tą nanokroplą kilkadziesiąt razy większa w porównaniu ze wzrostem pomiędzy nanodrutami i w kierunku poziomym samych nanodrutów. Przy opisie metody MBE czytelnik może mieć wrażenie, że wszystkie atomy przybywające na powierzchnię próbki są szybko

wbudowywane. Z faktu, iż nanodrutu wzrastają, wynika jednak, iż istnieje niezwykle duża mobilność atomów powierzchniowych (może monowarstwa metaliczna?), które potrafią się wspiąć kilka mikronów po nanodrucie i dopiero wbudować na jego czubku. W przedstawianym opisie brakuje ilościowych hipotez jak wygląda historia atomów od znalezienia się na powierzchni próbki (w różnych jej częściach) do momentu wbudowania się w sieć krystaliczną.

W przedstawionej pracy nanodrutu GaAs mają strukturę blendy cynkowej, a InGaAs wurcytu. Stwarza to wrażenie, iż decydującym czynnikiem jest naprężenie między InGaAs a podłożem GaAs, jednak na stronie 35 Doktorant zauważa, że czynnikiem decydującym jest stosunek III/V używanych reagentów. Problemowi temu poświęcony jest jedynie krótki akapit bez własnych wyników eksperymentalnych, a szkoda, bo mogłoby to znacznie uatrakcyjnić pracę. Jest też bardzo prawdopodobne, że są jeszcze inne (oprócz stosunku III-V i naprężenia) czynniki, które decydują, czy krystalizacja odbywa się w strukturze wurcytu, czy blendy cynkowej. Takim czynnikiem mogłyby być, na przykład, defekty punktowe, stabilizujące strukturę wurcytu.

Doktorant także nie wykorzystał szansy na wyjaśnienie mikroskopowe różnic między wzrostem nanodrutów na stronie GaAs (111)A i (111)B. Strony te mają różne ustawienia atomów na powierzchni, różne własności elektryczne (różną inkorporację akceptorów oraz donorów), i szkoda, że ten temat nie dostał większego priorytetu.

Rozrzut grubości nanodrutów jest duży- np., 100-200 nm. Podawane grubości otoczek są podawane jednak jako jedna wartość, np., 15 nm. Czy oznacza to, że grubość otoczki nie zależy od średnicy rdzenia, czy raczej efekt ten nie był badany?

8. Badania własności magnetycznych i elektrycznych.

We wstępie Doktorant przedstawia stan wiedzy na temat własności magnetycznych GaMnAs. To, co powinno się znaleźć w takim wstępie, są następujące podstawowe zależności (teoretyczne i eksperymentalne):

- i) koncentracja dziur w funkcji zawartości Mn i warunków wzrostu,
- ii) temperatura Curie w funkcji zawartości Mn,
- iii) temperatura Curie w funkcji koncentracji dziur.

Jeżeli takich zależności dla warstw GaMnAs jeszcze nie można zaprezentować, to wydaje się, że zajmowanie się dużo bardziej skomplikowanymi obiektami, jakimi są otoczki GaMnAs wokół rdzeniów GaAs i InGaAs, jest przedwczesne.

Na stronie 12 Doktorant podaje wzór na koncentrację dziur $p = x(\text{Mn}_{\text{Ga}}) - 2[x(\text{Mn}_{\text{I}}) + x(\text{As}_{\text{Ga}})]$. Używając danych z pracy, wydaje się jednak, że kompensacja akceptorów magnezowych jest znacznie bardziej skomplikowana- na przykład, atomy Mn występować mogą w neutralnych lub donorowych kompleksach, a kompensującymi donorami mogą być wakanse, czy tlen.

Wykonane badania pokazały fazę ferromagnetyczną poniżej 20 K tylko dla próbki E, która ma barierę AlGaAs przed otoczką GaMnAs i LT GaAs za nią. Wydawałoby się, że dla porównania powinny być wykonane eksperymenty ze zwyczajnymi warstwami epitaksjalnymi (nawet, jeżeli występowałyby w strukturze blendy cynkowej, a nie wureytu) o identycznych (nominalnie) grubościach i składach, co wszystkie pięć (lub cztery, bez próbki B na Si) próbek.

9. Krytyczne uwagi co do edycji pracy

- i) Pomysł, aby część opisu metod eksperymentalnych znalazła się w Rozdziale 2, a część w Appendix'ie uważam za chybiony. Nie ma wyjaśnienia, dlaczego tak zostało zrobione, a utrudnia to bardzo korzystanie z pracy.
- ii) Bardzo słabym rozdziałem są Konkluzje (rozdział 4). Jedna strona ogólników bardzo osłabia pracę i stwarza wrażenie, że Autor i Promotor nie posiadają przekonującego uzasadnienia, dlaczego pracę wykonali, co zostało osiągnięte, i jakie nowe perspektywy zostały otworzone.
- iii) W abstrakcie jest zdanie, iż pierwsze dwie próbki drutów GaMnAs krystalizowane będą w dwóch różnych temperaturach. Autor miał na myśli, że rdzeń i otoczka były wzrastane w różnych temperaturach, ale to z tego zdania nie wynika.
- iv) W spisie treści numery stron są pomyłone. Np., podsumowanie dla próbki E jest w spisie treści zapowiedziane na stronę 126, a jest na stronie 129.
- v) Autor ułatwia czytelnikowi zrozumienie pracy poprzez podsumowania wyników dla próbek A, B, C i E, natomiast nie ma takiego podsumowania dla próbki D. Dlaczego?
- vi) Najmniej istotnym zarzutem jest brak przepuszczenia tekstu przez „spell-checker'a”, ale przy okazji należy podkreślić dobry, łatwo rozumialny, angielski.

Uwagi końcowe

Praca wpisuje się w długi rejestr doktoratów technologicznych, w których dąży się do opanowania danej technologii w jak najszybszym czasie bez wyjaśniania „po drodze” różnych zjawisk fizycznych. W przypadku tego doktoratu technologią taką był wzrost metodą MBE dobrych strukturalnie i morfologicznie nanodrutów rdzeń InGaN-otoczka GaMnAs z barierami AlGaAs i LT GaAs. Podejście technologiczne jest konieczne przy opracowywaniu technologii komercyjnych, gdzie czas dojścia do sprzedawalnego przyrządu gra rolę podstawową. Pytanie, które się pojawia przy czytaniu doktoratu p. Siusysa, jest takie, czy naprawdę celem opisanych badań było stworzenie komercyjnej technologii. Jak wspomniano na wstępie przedstawianej recenzji, rażąco jest brak dobrze zdefiniowanych celów pracy. Celami takimi mogłoby być, na przykład, opisanie mechanizmu wzrostu nanodrutów, różnice we własnościach struktur warstw epitaksjalnych i

nanodrutów, czy powstawanie domen magnetycznych w GaMnAs. Gdyby takie cele zostały wyartykułowane i postawione przed rozpoczęciem prac doświadczalnych, doktorat byłby znacznie ciekawszy, dużo lepiej ukierunkowany, i mógłby zostać oceniony znacznie wyżej.

Krytyczne uwagi przedstawione powyżej nie zmieniają jednak najważniejszego wniosku, że Doktorant osiągnął bardzo duży sukces technologiczny na skalę światową, co jest wystarczającym argumentem za uznanie doktoratu za spełniającego warunki stawiane przez Ustawodawcę do dopuszczenia Doktoranta do publicznej obrony pracy, o co wnoszę. Jednocześnie wyrażam nadzieję, że przedstawiona recenzja ułatwi Mu choć w małej części wybór dalszej drogi naukowej.

Prof. Dr hab. Michał Leszczyński

W-wa 11.01.2016

