Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki
Instytut Fizyki Teoretycznej

Hoża 69, 00-681 Warszawa, fax: (+48 22)6219475, e-mail: Witold.Bardyszewski@fuw.edu.pl

13 maja 2012 r.

prof. dr hab. Witold Bardyszewski
Instytut Fizyki Teoretycznej
Wydział Fizyki UW
ul. Hoża 69, 00-689 Warszawa

.

Recenzja rozprawy doktorskiej Marty Anny Galickiej pt.
"Badanie struktury krystalicznej, elektronowej i własności magnetycznych nanodrutów ze związków półprzewodnikowych III-V".

Przedstawiona rozprawa poświęcona jest teoretycznym badaniom własności strukturalnych, elektronowych i magnetycznych drutów kwantowych wykonanych z GaAs i InAs. Nisko wymiarowe struktury zbudowane ze związków półprzewodnikowych typu III-V, takie jak studnie czy kropki kwantowe od wielu lat leżą w centrum zainteresowania zarówno badań podstawowych jak i przemysłu mikroelektronicznego. Wielkie zalety materiałów III-V takie jak wysoka ruchliwość elektronowa, prosta przerwa energetyczna, szerokie możliwości domieszkowania, w tym jonami magnetycznymi, stanowią o ich użyteczności w różnorakich urządzeniach począwszy od tranzystorów polowych, kwantowych generatorach promieniowania czy też układach spintronicznych. Nanodruty kwantowe wykonane z tych materiałów mogłyby zrewolucjonizować współczesną elektronikę stanowiąc podstawę urządzeń najnowszej generacji takich jak wertykalne tranzystory polowe, lasery i wydajne źródła jednofotonowe. Istnieje też potencjał wykorzystania tego typu struktur do generowania energii w oparciu o zjawisko termoelektryczności. Niestety, technologia otrzymywania wysokiej jakości drutów kwantowych w porównaniu z innymi nanostrukturami jest jeszcze daleka od pożądanego poziomu. Przyczyna tego stanu rzeczy leży w znacznej mierze w ich geometrii i strukturze krystalicznej. Podstawowym celem omawiana pracy doktorskiej była identyfikacja i ewentualnie podanie rozwiązania niektórych problemów stojących na przeszkodzie w wytwarzaniu nanodrutów kwantowych wysokiej jakości.

Rozprawa zawiera obszerny wstęp, 4 rozdziały i zwięzłe podsumowanie. Na zakończenie dołączono również informację o dorobku naukowym autorki oraz bibliografię zawierającą 95 pozycji. Pierwsze dwa rozdziały mają charakter wprowadzenia i zawierają omówienie elementarnych własności rozważanych struktur krystalicznych oraz stosowanych metod obliczeniowych. Oryginalne wyniki uzyskane przez mgr M. Galicka są przedstawione w pozostałych dwóch rozdziałach i podsumowaniu.
Wstęp zawiera krótkie omówienie badanych zagadnień oraz naświetla istniejący stan badań teoretycznych i doświadczalnych nad drutami kwantowymi typu III-V. Przedstawione są trzy podstawowe grupy problemów na których koncentruje się rozprawa:

- wpływ parametrów takich jak struktura krystaliczna, średnica czy kierunek wzrostu nanodrutów kwantowych na ich stabilność strukturalną

- mechanizmy domieszkowania nanodrutów, a w szczególności wpływ uwięzienia kwantowego w tych niskowymiarowych strukturach na własności elektronowe domieszki
- własności domieszek magnetycznych Mn oraz typy sprzężenia magnetycznego między jonami Mn w nanodrutach.

Analiza tak zdefiniowanych zagadnień zaprezentowana w rozprawie zaczyna się od przedstawienia charakterystyki wybranych materiałów półprzewodnikowych tzn. GaAs i InAs. Autorka szczegółowo omawia w rozdziale pierwszym ich strukturę krystaliczną oraz widma elektronowe, zwracając uwagę na istotny fakt, że związki te w normalnych warunkach krystalizują w strukturze blendy cynkowej. Charakteryzuje również różne typy defektów mogących znacząco modyfikować własności tych materiałów. Przedstawione są różne typy domieszek oraz defekty ułożenia, które mają kluczowe znaczenie w przypadku nanodrutów. Kryształy o strukturze blendy cynkowej należą do układów o gęstym upakowaniu i różnią się od kryształów o strukturze wurcytu kolejnością ułożenia poszczególnych warstw atomowych w kierunku <111> w procesie wzrostu. Różnice oddziaływania między atomami w obu strukturach pojawiają się na poziomie trzeciego najbliższego sąsiada i w związku z tym, przy odpowiednio małej różnicy energii formowania obu typów uporządkowania, obserwowane są nanodruty zawierające zarówno partie typu blendy cynkowej jak i partie o strukturze wurcytu. Tak więc podstawową wielkością determinującą strukturę krystaliczną jest całkowita energia stanu podstawowego. Obliczenia energii przedstawione w rozprawie wykonano metodą funkcjonału gęstości. Drugi rozdział zawiera szczegółowy opis zastosowanej metodologii oraz przyjętych przybliżeń. Gęstość elektronowa wyznaczona jest za pomocą tzw. równań Kohna-Shama z funkcjonałem energii korelacji i wymiany przyjętym w przybliżeniu uogólnionych gradientów z poprawką Hubbarda typu U (tzw. metoda DFT+U). Aby zredukować wysiłek numeryczny przy obliczeniach zastosowano odpowiednie pseudopotencjały. Lektura tej części pracy prowadzi do wniosku, że autorka bardzo staranne dobrała metodę oraz przybliżenia odpowiednio do postawionego zadania. W szczególności w przypadku analizy domieszek magnetycznych wprowadzenie poprawki Hubbarda wydaje się nieodzowne.

Główne wyniki rozprawy dotyczące nanodrutów niedomieszkowanych zawarte są w rozdziale 3. Wybrana technika obliczeniowa została przetestowana dla struktur objętościowych obu kryształów i skonfrontowana z danymi literaturowymi. Wyznaczono widma elektronowe w kryształach objętościowych wraz z krótkim komentarzem dotyczącym znanego problemu zaniżania przerwy energetycznej półprzewodników w ramach teorii funkcjonału gęstości. Choć istnieją różne metody skorygowania tego defektu, z przedstawionej dyskusji nie mogłem wywnioskować, czy autorka zastosowała którąkolwiek z nich. Jest to o tyle istotne, że w dalszym ciągu przedstawione są widma elektronowe drutów kwantowych również bez wyjaśnienia, czy występujące w nich przerwy energetyczne są realne. Obliczenia prowadzone były dla nanodrutów "wyciętych" zarówno z kryształów o strukturze blendy cynkowej jak i wurcytu w różnych kierunkach krystalograficznych z uwzględnieniem relaksacji położeń atomów i rekonstrukcji powierzchni. Stabilność różnych struktur krystalicznych nanodrutów szacowana jest na podstawie analizy energii swobodnej nanodrutu liczonej względem energii swobodnej w krysztale objętościowym o strukturze sfalerytu. Okazało się, że dla obu badanych materiałów najniższą energię swobodną mają nanodruty o przekroju sześciokątnym, a więc zorientowane wzdłuż kierunku <111> w przypadku struktury blendy cynkowej i <0001> w przypadku struktury wurcytu, przy czym dla cienkich drutów o średnicy ok. 5nm, zawsze preferowana jest struktura wurcytu charakteryzująca się najniższą energią swobodną. Z uwagi na ogrom zadania numerycznego, którego rozmiar rośnie lawinowo z rozmiarami układu, modelowanie z pierwszych zasad realistycznych drutów kwantowych o średnicach rzędu kilkunastu nanometrów przekracza skalę obecnych możliwości obliczeniowych. Dlatego też stosowane są metody oparte na skalowaniu. Jedna z takich metod wykorzystująca tzw. rozwinięcie względem wzorca (ang. motif expansion), Phys.Rev.B84,

075455(2011), polega na przedstawieniu energii formowania liczoną na parę kation-anion w postaci sumy energii skalujące się z polem powierzchni przekroju nanodrutu, energii powierzchni bocznych oraz energii związanej z krawędziami drutów.
Z obliczeń przedstawionych w rozprawie wynika, że w przypadku drutów o strukturze wurcytu, takie skalowanie daje doskonałą zgodność z obliczeniami *ab initio* nawet z pominięciem energii krawędziowej. W przypadku drutów o strukturze blendy cynkowej obecność dodatkowych zerwanych wiązań na krawędziach drutu prowadzi do poważnej rozbieżności między tymi dwiema metodami obliczeniowymi jeśli energia krawędziowa zostanie pominięta, tak jak to zostało zrobione w rozprawie. Ostatecznie więc energie swobodne dla realistycznych drutów zostały wyznaczone metodą ekstrapolacji. Uzyskano w ten sposób najważniejszy wynik rozprawy – sformułowanie kryterium stabilności nanodrutów o różnych strukturach krystalograficznych, według którego przejście od struktury wurcytu do struktury blendy powinno zachodzić dla drutów o średnicy ok. 11 nm w przypadku InAs i około 15 nm dla GaAs. Efekt ten został potwierdzony eksperymentalnie. Warto przy tym zauważyć, że autorka skoncentrowała się na konkretnych realizacjach nanodrutów zorientowanych w kierunku <111> , a mianowicie wybrała przekroje nanodrutów charakteryzujące się minimalną możliwą liczbą zerwanych wiązań. Niestety nie podano uzasadnienia takiego wyboru. Dyskusji na ten temat trochę brakuje. Rozdział 3 zawiera także ciekawą analizę struktury pasmowej drutów o różnej symetrii. Okazuje się, że stany krawędziowe nanodrutów o strukturze blendy cynkowej powodują przejście do stanu metalicznego. Dopiero wysycenie zerwanych wiazań wodorem eliminuje to zjawisko.

Rozdział czwarty, dotyczący drutów domieszkowanych, przynosi interesujące przewidywania dotyczące preferencyjnego rozkładu atomów domieszek w przekroju drutu. Okazuje się, że występowanie dodatkowego zerwanego wiązania na krawędzi drutów o strukturze blendy cynkowej faworyzuje położenie domieszki w jego pobliżu, natomiast druty wurcytowe w zasadzie nie posiadają żadnego specyficznego opitimum. Intrygujące są wyniki dotyczące sprzężenia magnetycznego par atomów manganu od wyraźnie antyferromagnetycznego w nanodrutach o strukturze blendy cynkowe do ferromagnetycznego w strukturze wurcytu. Sprzężenie to ma charakter krótkozasiegowy. Otrzymane wyniki są istotne dla potencjalnych zastosowań nanodrutów w spintronice. Podobnie, obliczenia energii segregacji atomów krzemu i berylu w nanodrutach o różnej symetrii są niezwykle istotne z punktu widzenia otrzymywania struktur o pożądanym typie przewodnictwa n lub p.

Na podstawie lektury rozprawy stwierdzam, że autorka opanowała zaawansowany aparat pojęciowy i warsztat numeryczny oraz wykazała się dużą dojrzałością merytoryczną. Imponujacy jest jej dorobek naukowy w postaci opublikowanych prac oraz wystąpień konferencyjnych. Pobieżny przegląd literatury wykazuje, że publikacje zawierające główne rezultaty rozprawy zostały zauważone w środowisku i są cytowane.
Wyniki opisane w pracy zasługują na miano poważnego osiągnięcia naukowego.
Niestety sam rozprawa nie jest zbyt zręcznie zredagowana. Roi się w niej od lapsusów językowych takich jak na przykład stwierdzenie na str. 4 o procesie, w którym badacze z Regensburga "obrastali" druty warstwą (Ga,Mn) As albo nieistniejące w słowniku języka polskiego słowo "wypłaszczanie" w odniesieniu do wiązań atomowych na powierzchni drutów (str. 28). Szczerze mówiąc nie mogę sobie tego "wypłaszczania" wyobrazić. Zauważyłem też kilka "anglicyzmów" np. wyrażenie "ze średnicami tak małymi, jak 2nm" (str 61). Poważniejsze zarzuty dotyczą niezbyt precyzyjnego posługiwania się wykresami i rysunkami. Na przykład na wykresie struktury pasmowej (rys. 3.2) nie podano kierunku wektora k. W podpisie pod rysunkiem 3.5 czytamy, że przedstawia on widok z góry oraz widok z boku nanodrutu przed i po relaksacji. Chodzi chyba o przekrój poprzeczny oraz widok ścianki bocznej nanodrutu?

Pomijając wymienione (i niewymienione) usterki redakcyjne, jestem przekonany, że przedstawiona praca zawiera oryginalne i istotne wyniki teoretyczne. Przewidywania oparte na wynikach uzyskanych przez autorkę znalazły konkretne potwierdzenie doświadczalne. W mojej opinii autorka rozprawy zasługuje na wyróżnienie za stworzenie precyzyjnego modelu teoretycznego struktury nanodrutów kwantowych pozwalającego na zidentyfikowanie warunków wzrostu minimalizujących prawdopodobieństwo występowania defektów ułożenia oraz za przewidywania dotyczące własności magnetycznych nanodrutów domieszkowanych manganem. Uważam, że rozprawa doktorska mgr Marty Galickiej spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr Marty Galickiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Witold Bardyszewski