

**Prof. dr hab. Zbigniew R. Żytkiewicz**  
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk  
**Oddział ON-4 Fizyki i Technologii Nanostruktur**  
**Półprzewodników Szerokoprzerwowych**  
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46, Polska  
TEL: (+48)(+22) 116 3363; FAX: (+48)(+22) 847 52 23  
E-MAIL : [zytkie@ifpan.edu.pl](mailto:zytkie@ifpan.edu.pl); Web site: [www.ifpan.edu.pl](http://www.ifpan.edu.pl)

---

Warszawa, 23 lutego 2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Aloyzasa Siusysa zatytułowanej  
*(Ga,Mn)As–(In,Ga)As nanowires – MBE growth, structural and magnetic properties.*

#### **Ocena oryginalności problematyki i poprawności założeń badawczych**

W przedstawionej mi do recenzji rozprawie doktorskiej mgr Aloyzas Siusys zajmuje się badaniem procesów wytwarzania techniką MBE i analizą właściwości strukturalnych i magnetycznych nanodrutów GaAs i InGaAs z pojedynczymi i wielowarstwowymi otoczkami zawierającymi półprzewodnik magnetyczny GaMnAs. Prace nad półprzewodnikami grupy III-Mn-V rozpoczęto już ponad 20 lat temu, a głównym celem prac badawczych prowadzonych intensywnie w laboratoriach największych koncernów elektronicznych i wielu laboratoriach akademickich jest uzyskanie materiałów półprzewodnikowych i ich struktur wykazujących ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej. Ze względu na olbrzymie potencjalne zastosowania takich układów tematyka rozprawy jest niezwykle ważna i doskonale wpisuje się w jeden z najważniejszych obecnie nurtów badań naukowych prowadzonych w dziedzinach fizyki i technologii półprzewodników.

Tematyka rozprawy ambitnie łączy w sobie aspekty dwóch niezwykle ważnych kierunków badań: technologię i fizykę półprzewodników półmagnetycznych oraz jednowymiarowych struktur krystalicznych – nanodrutów (NWs). Połączenie to prowadzi do uzyskania nowej jakości. Przykładowo, jak pokazuje doktorant, otrzymać można struktury magnetyczne (Ga,Mn)As w innej strukturze krystalicznej (wurcyt) niż w układach planarnych (blenda cynkowa). Można też wykorzystać wiele rozwiązań znanych wcześniej w strukturach warstwowych, jak sterowanie kierunkiem osi łatwego namagnesowania poprzez naprężenia sieci czy lokalizację nośników ładunku w heterostrukturach. Jednocześnie jest to tematyka niezwykle trudna: praktyczne wykorzystanie NWs to nie tylko niełatwa technologia

ich wytwarzania, ale co równie istotne, skomplikowane procedury processingu nanodrutów i ich przygotowania do pomiarów fizycznych. Autor jest świadom tych zagrożeń, ale dzięki żmudnym pracom nad optymalizacją wzrostu, obróbką NWs i ich charakteryzacją, z zadań tych wywiązał się znakomicie. Jednoznacznym wyrazem sukcesu jest opublikowanie części wyników w Nano Letters - jednym z najbardziej prestiżowych czasopism naukowych w dziedzinie nanotechnologii. Pozostałe prace, których współautorem jest doktorant, również zostały opublikowane w dobrych periodykach z listy filadelfijskiej jak J. Appl. Phys., Nanoscale czy Phys. Stat. Sol. B.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

Formalnie rozprawa podzielona jest na 4 rozdziały oraz dodatek opisujący niektóre szczegóły doświadczalne.

We wstępie (rozdział I) autor opisuje własności półprzewodników magnetycznych oraz podstawowe zjawiska prowadzące do ferromagnetyzmu w takich materiałach. W części tej zawarty jest opis historii rozwoju oraz potencjalnych zastosowań spintroniki. Omawia też typowe charakterystyki nanodrutów związków III-V, ich heterostruktur oraz mechanizm wzrostu techniką MBE, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmu VLS. Odnoszę wrażenie, że bez straty dla jakości rozprawy część tę można byłoby nieco skrócić, tym bardziej, że jednocześnie odczuwam niedosyt wyjaśnień w części rozprawy omawiającej wyniki doświadczalne.

Rozdział 2 prezentuje stosowane techniki doświadczalne: metodę wzrostu MBE, sposób wykonania pomiarów magnetycznych, rentgenowskich, a także technikę transferu NWs z podłoża wzrostowego na nowe podłoże transportowe. Ostatnia z tych procedur jest szczególnie ważna w omawianej pracy gdyż pozwala odseparować nanodrutę od planarnej warstwy osadzonej pomiędzy nimi, nie zmieniając przy tym orientacji przestrzennej układu nanodrutów. To kluczowa sprawa w sytuacji gdy badana jest anizotropia właściwości magnetycznych układu nanodrutów. Niestety omówieniu tej nietrywialnej techniki (zwanej w rozprawie „approach II”) poświęcono tylko jedno zdanie oraz schematyczny rysunek. Taka tajemniczość jest zadziwiająca tym bardziej, że nie jest to nowatorska koncepcja opracowana przez doktoranta, zaś szczegóły jej wykonania są ważne, również dla recenzenta, który ma ocenić poprawność stosowanych rozwiązań i ich wpływ na uzyskane wyniki.

Zasadniczym dla rozprawy jest Rozdział 3, w których autor prezentuje wyniki swoich prac doświadczalnych i ich interpretację. W kolejnych podrozdziałach przedstawionych jest 5 przykładowych struktur nanodrutów o różnej konfiguracji rdzeń-otoczka, począwszy od najprostszych struktur GaAs(rdzeń)/GaMnAs(otoczka) na podłożach GaAs i Si, poprzez struktury InGaAs(rdzeń)/GaMnAs(otoczka), aż po wyrafinowane układy InGaAs(rdzeń) z wielowarstwową otoczką AlGaAs/GaMnAs/GaAs. Podoba mi się taki układ tej części rozprawy. Jak rozumiem odzwierciedla on postęp prowadzonych prac i kolejne kroki na drodze poszukiwania sygnału ferromagnetycznego. Również metodologia badań opisana w każdym z rozdziałów jest właściwa: autor rozpoczyna od systematycznej analizy struktury krystalicznej i składu chemicznego próbek (SEM, TEM, EDX, ...), a dopiero potem przeprowadzane są właściwe badania magnetyczne.

W Rozdziałach 3.1 i 3.2, omawiany jest wzrost i właściwości struktur GaAs(rdzeń)/GaMnAs(otoczka) wytworzonych w modzie VLS na podłożach GaAs i Si. Autor przytacza wyniki SEM, TEM, STEM i EDX potwierdzające wysoką jakość NWs, epitaksjalny związek otoczki z rdzeniem i odpowiednią koncentrację Mn w otoczce. Doceniam wysiłek włożony w optymalizację warunków niskotemperaturowego wzrostu otoczki GaMnAs. Z jednej strony temperatura nie powinna być zbyt wysoka (ryzyko segregacji Mn i wzrostu MnAs), zaś z drugiej nie może być zbyt niska by uzyskać epitaksjalny wzrost GaMnAs i wysoką gładkość powierzchni otoczki. Na uznanie zasługuje też opanowanie niezwykle trudnej techniki przenoszenia na nowe podłoże i kontaktowania pojedynczych nanodrutów do pomiarów elektrycznych. Ta część rozprawy wywołuje jednak kilka istotnych pytań, na które niestety nie znajduję odpowiedzi w tekście.

1. str. 59: autor pisze „most of NWs grow in epitaxial relation to the (GaAs) substrate”. Skąd to wiadomo?
2. str. 59: “NWs grow at certain angle with respect to the surface, on GaAs orientations other than (111)B”. A dlaczego na podłożach (111)A NWs są pochylone?
3. str. 61: autor stwierdza, że grubość GaMnAs na końcu drutu jest większa niż na ścianie bocznej, a stąd wnioskuję, że „sticking coefficient is lower for the latter case”. Nie rozumiem tego wniosku. W tak niskich temperaturach współczynnik przylegania powinien być bliski jedności niezależnie od miejsca osadzania, a grubsza warstwa GaMnAs wynika z większej ekspozycji na strumień cząstek końca NW niż ścianek bocznych.

4. Autor stwierdza (str. 73), że katalizator Au wbudowuje się do NWs pogarszając ich właściwości strukturalne i optyczne. A zatem, zgodnie z danymi literaturowymi oczekuje, że NWs GaAs krystalizowane z kropli Ga powinny być znacznie lepsze. Jeśli tak to dlaczego kolejne etapy prac (struktury z rdzeniem InGaAs) prowadzono na podłożach GaAs z katalizatorem Au a nie na Si z wykorzystaniem kropli Ga? Na marginesie, porównując wyniki dla próbek A i B nie widać by zastąpienie Au galem prowadziło do poprawy jakości NWs (np. gęstość błędów ułożenia wydaje się być podobna). Za to wyraźnie zwiększa się prędkość wzrostu NWs, a to ważna, praktyczna zaleta wykorzystania kropli Ga. Dodatkowo, krople Ga można usunąć (np. poprzez odgrzanie w strumieniu As), a zatem wyeliminować polikrystaliczny wzrost GaMnAs na końców drutów. Czy takie próby były podejmowane?

Żałuję, że autor nie wykorzystał szansy na głębsze omówienie przedstawianych wyników.

I jeszcze uwaga końcowa do tej części rozprawy. Układ NWs GaAs na podłożu Si, w odróżnieniu od NWs na GaAs, wydaje się być predysponowany do laboratoryjnych pomiarów rentgenowskich bez konieczności separacji NWs od podłoża wzrostowego. W rozprawie nie znalazłem uwagi czy takie badania były wykonywane.

Równie wiele pytań nasuwa się po lekturze rozdz. 3.3, w którym doktorant opisuje wzrost VLS indukowany Au nanodrutów z rdzeniem InGaAs na podłożu GaAs(111)B. Podstawowym jest pytanie dlaczego rdzenie InGaAs krystalizują w strukturze wurcytu, a nie blendy cynkowej, choć warunki inicjacji wzrostu nanodrutów są bardzo podobne do stosowanych w części 3.1: wzrost rozpoczynano od krótkiej krystalizacji NWs GaAs, a dopiero potem obniżana była temperatura i wzrastano InGaAs. Niestety, pośród wielu zdjęć TEM nie znalazłem takich pokazujących kontakt z podłożem, a raczej obszar przejścia od nanodrutu GaAs do InGaAs. Czy ten początkowy segment nanodrutu GaAs rośnie w strukturze wurcytu czy ZB? Szkoda, że zabrakło omówienia tego zagadnienia. Niejasny jest też opis procesu prowadzącego do powstawania rdzeni, w którym osiowy wzrost InGaAs jest zatrzymywany (lub znacznie spowalniany), a dalsza krystalizacja prowadzi jedynie do poszerzenia rdzenia. Jaki jest mechanizm zmiany modu wzrostu z osiowego w radialny? Czy zawartości indu w „rdzeniu” i „otoczce” InGaAs są takie same? To tylko niektóre pytania, które nasuwają się przy analizie tej części rozprawy.

Własności magnetyczne nanodrutów omówionych w częściach 3.1 – 3.3 odbiegają od oczekiwań. Pomimo uzyskania otoczek o znakomitych własnościach strukturalnych i odpowiedniej koncentracji manganu pomiary magnetyczne wskazują obecność nano-

obszarów magnetycznych o wymiarach kilkunastu nanometrów prowadzących do zachowania super-paramagnetycznego. Natomiast zgodnie z przewidywaniami, naprężenia sieci wywołane przez rdzeń InGaAs spowodowały zmianę kierunku osi łatwego namagnesowania otoczki GaMnAs w próbce C.

Analizując przyczyny braku jednorodnego sprzężenia magnetycznego w całej objętości otoczki autor stwierdza, że może to być spowodowane ucieczką dziur z GaMnAs i ich niską koncentracją w warstwie magnetycznej. Dlatego proponuje ograniczenie przestrzenne dziur poprzez wbudowanie bariery AlGaAs przed warstwą GaMnAs oraz przykrycie całej struktury warstwą niskotemperaturowego GaAs. Jak pokazują wyniki przedstawione w części 3.4 to trafna diagnoza. Zastosowanie barier po obu stronach GaMnAs wywołało wzrost koncentracji dziur w obszarze materiału magnetycznego, pojawiło się długozasięgowe sprzężenie magnetyczne i po raz pierwszy, na tle sygnału super-paramagnetycznego, zaobserwowano spontaniczne namagnesowanie materiału otoczki. Wprawdzie obserwowane sprzężenie magnetyczne jest dosyć słabe i wymaga temperatur poniżej 20K, ale jest to bardzo wartościowy wynik potwierdzający słuszność postawionej hipotezy badawczej.

Interesujące są wyniki synchrotronowej dyfrakcji rentgenowskiej nanodrutów InGaAs z otoczkami AlGaAs/GaMnAs/GaAs. Celem jest potwierdzenie znanej z TEM struktury krystalograficznej NWs (wurcyt), a także analiza naprężeń w strukturze z wielowarstwową otoczką. To dosyć skomplikowany eksperyment. Dodatkowo, ze względu na kompozycję badanej próbki (nakładanie się refleksów od różnych składników) wyniki nie są łatwe do analizy. Niestety mało przejrzysty sposób prezentacji i analizy tych wyników w rozprawie nie pomaga czytelnikowi. Analizując dane doświadczalne autor konkluduje, że nanodrutu krystalizują w strukturze wurcytu. Stwierdza jednocześnie brak relaksacji naprężeń sieci w kierunku osiowym. Wyniki te są zgodne z wynikami lokalnych badań tych samych próbek techniką TEM. Zastanawia jednak metodologia przeprowadzonych doświadczeń. Badana jest pełna struktura nanodrutów na podłożu wzrostowym, a osobno podłoże z resztkową warstwą planarną po eksfoliacji nanodrutów. Poprzez porównanie map sieci odwrotnej obu układów autor wnioskuje o właściwościach samych nanodrutów. Nasuwa się oczywiste pytanie czemu po prostu nie wykonać tego samego pomiaru na próbce nanodrutów zanurzonych w żywicy po ich zdjęciu z podłoża. Autor wielokrotnie podkreśla, że procedura taka nie zmienia przestrzennego układu NWs, a jak pisze, do pomiaru synchrotronowego wystarczający jest kawałek próbki o powierzchni  $0.5 \times 3 \text{ mm}^2$ . Zupełnie nie rozumiem czemu tak oczywiste

rozwiązanie nie znalazło swego komentarza w rozprawie. A może próby takie były podejmowane ?

Rozprawa zakończona jest bardzo krótkim podsumowaniem, spisem publikacji doktoranta, oraz pięcioma dodatkami przedstawiającymi stosowane techniki doświadczalne.

Podsumowując, uważam, że przedłożona mi rozprawa zawiera obszerny i bardzo wartościowy materiał doświadczalny. Wysoko oceniam nakład pracy jakiego wymagało opanowanie tak wielu skomplikowanych technik, począwszy od wyhodowania odpowiednich struktur, poprzez ich nietrywny processing i w końcu przeprowadzenie wielotorowych badań materiałowych. Powodzenie na wszystkich tych etapach dobrze świadczy o wysokich umiejętnościach doktoranta. Muszę jednocześnie zaznaczyć, że w pracy dostrzegłem szereg błędów edytorskich. Przykładowo:

str. 27: brak wskazania źródła wzorów

str. 32: „the details are discussed further in the 0” (tu zapewne powinien być wpisany numer rozdziału)

str. 91: temperatura wzrostu rdzenia GaAs podana jako 550°C zaś na str. 78 jako 600 – 630°C. Która wartość jest prawdziwa ?

str. 124: band-offset dla dziur podany jako 0.3 eV zaś na rys. 3.50 pokazana jest wartość 0.11 eV.

Autor sporo pracy poświęcił na przygotowanie strony graficznej rozprawy. Warto byłoby jednak, zamiast polegać na dociekliwości czytelnika, pełniej omawiać wykorzystane rysunki, a w tym zakresie doktorant jest niezwykle oszczędny. Przykładowo, na rys. 3.3 pojawiają się tajemnicze napisy „NW-49 black colour” i podobne. Co one oznaczają? Najbardziej jaskrawym przykładem jest rys. 1.10, do którego nie ma ani jednego odnośnika w całym tekście rozprawy. Wszystkie te mankamenty znacznie utrudniają analizę rozprawy.

### **Wniosek końcowy**

Jak podkreśliłem we wstępie mojej recenzji, doktorant podjął bardzo ważny i ciekawy, ale jednocześnie ambitny temat badawczy. Na podkreślenie zasługuje wysoki poziom przeprowadzonych prac, co znalazło swój wyraz w doskonałych publikacjach. Pan mgr Aloyzas Siusys wykorzystał szeroki wachlarz najnowocześniejszych technik wytwarzania i preparatyki nanodrutów półprzewodnikowych oraz ich charakteryzacji w skali

mikrometrycznej. Niewątpliwie pokazał się jako dobry eksperymentator. Żałuję, że usterki rozprawy, które wymieniłem powyżej nieco przesłaniają te osiągnięcia. Jednak pomimo uwag krytycznych nie mam żadnych wątpliwości, że przedłożona mi rozprawa spełnia formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. Aloyzasa Siusysa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'ZL'.