

Warszawa, 31 sierpnia 2022 r.

dr hab. inż. Jerzy Antonowicz, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Fizyki
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
e-mail: jerzy.antonowicz@pw.edu.pl
tel.: 22 234 8227, 22 234 5839

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Kalety pt.:

„Structure and properties of magnetic hybrid nanowires based on transmission electron microscopy of high spatial and energetic resolution”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została napisana w języku angielskim pod kierunkiem dr. hab. Sławomira Kreta, prof. IFPAN. W rozprawie zaprezentowano uzyskane metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) wyniki dotyczące mechanizmów i kinetyki przemian fazowych w nanodrutach (Ga,Mn)As o strukturze wurcytu i powiązanego z nimi wysokotemperaturowym ferromagnetyzmem. Zasadnicza część tych wyników została uzyskana w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Instytutu Fizyki PAN. Praca zawiera również wyniki pomiarów przeprowadzonych w North Carolina State University (USA) oraz na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Należy podkreślić, że wieloletnie doświadczenie i wysokie kompetencje pracowników Pracowni Mikroskopii Elektronowej IFPAN w zakresie badań nanostruktur półprzewodnikowych, w szczególności promotora pracy, prof. Sławomira Kreta, a także nowoczesne wyposażenie Pracowni umożliwiło Autorce zgromadzenie oryginalnego, unikalnego w skali światowej materiału doświadczalnego. Materiał ten stanowi zasadniczą część rozprawy i został zawarty w publikacji w cieszącym się międzynarodową renomą czasopiśmie *Nano Letters*, której Pani mgr inż. Anna Kaleta jest pierwszą autorką i w której wskazana jest jako autor korespondujący. Jak zauważa sama Autorka, rozprawa wpisuje się w ogólnoświatowy nurt badań nad rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi, których głównym przedstawicielem jest (Ga,Mn)As i które są interesującymi materiałami ze względu na potencjalne zastosowania w spintronice.

ul. Koszykowa 75
00-662 Warszawa
tel. +48 (22) 234 72 67
fax: +48 (22) 628 21 71
dzickan@if.pw.edu.pl
fizyka.pw.edu.pl

Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Kalety jest bardzo obszerna, licząc sobie 179 stron, co wynika poniekąd z obecności 159 ilustracji – liczby, która jest zrozumiała w kontekście zastosowanej metody badawczej polegającej na obrazowaniu metodą TEM. Tytuł rozprawy trafnie odzwierciedla jej zawartość podkreślając kluczowy dla pracy aspekt wysokiej rozdzielczości przestrzennej, umożliwiającej m. in. analizę rozkładu naprężeń i identyfikację defektów sieci krystalicznej, jak również wysokiej rozdzielczości energetycznej metod spektroskopowych pozwalających na precyzyjną analizę składu chemicznego badanych nanostruktur. Składająca się z pięciu rozdziałów dysertacja rozpoczyna się od podziękowań, po których następuje streszczenie w języku polskim i angielskim. W streszczeniu wskazano szeroki kontekst przedstawionych w dysertacji badań i aktualne braki w wiedzy na temat przemian fazowych zachodzących w rozcieńczonych półprzewodnikach magnetycznych. Opisano również zastosowane metody eksperymentalne oraz metodykę badań, przedstawiono uzyskane wyniki i wskazano na najistotniejsze osiągnięcia pracy, tj. zaobserwowanie wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu występującego w nanokryształach MnAs i skorelowanie go z naprężeniami wywieranymi przez matrycę wurcytową GaAs, blokującymi magnetostrukturalną przemianę fazową. Zasadniczą część rozprawy poprzedza wstęp, w którym w syntetycznej formie przedstawiono cel pracy, jakim było poznanie mechanizmów i kontrola segregacji manganu w (Ga,Mn)As o strukturze wurcytu oraz zaprezentowano strukturę dysertacji i zawartość poszczególnych rozdziałów.

Dwa pierwsze rozdziały pracy wprowadzają czytelnika w obszar zagadnień stanowiących obiekt dociekań naukowych Autorki oraz prezentują zastosowane przez nią metody badawcze. W pierwszym rozdziale dysertacji zawarto podstawowe informacje z zakresu struktur krystalicznych półprzewodników III-V i ich defektów sieciowych, naprężeń w heterostrukturach, w szczególności wywołanych niedopasowaniem sieci, a także mechanizmów dyfuzji w kryształach oraz dyfuzyjnych przemian fazowych. Rozdział drugi dotyczy metody TEM i zawiera szczegółowy opis zasad działania mikroskopii elektronowej oraz technik obrazowania metodami wysokorozdzielczej (HRTEM) oraz skaningowej (STEM) mikroskopii elektronowej. W rozdziale tym omówiono również techniki spektroskopowe, takie jak EDX/EDS i EELS oraz metody określania lokalnych naprężeń sieci na podstawie analiz TEM i STEM. W dalszej części rozdziału przedstawiono metodę symulacji obrazów STEM, zawarto specyfikacje mikroskopów elektronowych wykorzystanych w pracy i układu używanego do wygrzewania *in-situ*, jak

również omówiono preparatykę próbek. Dobór zagadnień omówionych w pierwszym i drugim rozdziale oceniam jako trafny i przemyślany, a sposób ich prezentowania jako świadczący o wysokich kompetencjach Autorki i bardzo dobrym zrozumieniu zarówno badanych zjawisk fizycznych jak i stosowanych metod doświadczalnych.

W rozdziale trzecim przedstawiono przyjętą w pracy strategię wykrywania klasterów atomów manganu, w tym metodę optymalizacji warunków pomiarowych na podstawie symulacji obrazów STEM, szczegóły eksperymentów z wygrzewaniem *in-situ* oraz procedurę obróbki obrazów TEM mającą na celu analizę ilościową populacji klasterów. Rozdział czwarty to zasadnicza część rozprawy, w której obszernie zaprezentowano uzyskane wyniki. Omówiono w nim sposób wytwarzania techniką epitaksji z wiązek molekularnych nanodrutów typu *core-shell*, w których rdzeń (*core*) stanowi GaAs o strukturze wurcytu, a powłoka (*shell*) zawiera mangan. Następnie omówiono szczegółowo wyniki dla próbki NW 140, która posłużyła do zbadania charakteru interfejsu pomiędzy wurcytowym rdzeniem GaAs i wydzieleniami heksagonalnej fazy α -MnAs. W dalszych podrozdziałach zaprezentowano wyniki dla próbki NW 130 (z powłoką zawierając 6% Mn). Omówiono rezultaty charakteryzacji próbek w stanie *as-grown*, po wygrzewaniu *ex-situ* i w trakcie wygrzewania *in-situ* z zastosowaniem różnych schematów ogrzewania (impulsowego progresywnego oraz impulsowego izotermicznego). Dla próbki tej, oprócz wyników TEM, przedstawiono rezultaty pomiarów magnetycznych metodą SQUID, które dowodzą występowania ferromagnetyzmu w temperaturach przekraczających 400K, co należy uznać za wysoce obiecujący wynik w kontekście zastosowań w urządzeniach spintronicznych pracujących w temperaturach zbliżonych do pokojowej. Rezultat ten powiązano z wynikami analiz TEM oraz obliczeń z pierwszych zasad proponując mechanizm, w którym faza α -MnAs jest stabilizowana przez naprężenia wywoływane przez wurcytową matrycę GaAs. W kolejnym podrozdziale przedstawiono wyniki TEM dla próbki NW 114 (z powłoką zawierając 4% Mn), a następnie dokonania porównania wyników uzyskanych dla próbek o różnej zawartości manganu w powłoce (NW 130 oraz NW 114). Porównanie to posłużyło Autorce do sformułowania kluczowych dla pracy spostrzeżeń dotyczących fizycznych mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie klasterów manganu. Autorka omawia aspekty termodynamiczne segregacji manganu i tworzenia wydzielen MnAs oraz zagadnienie mikroskopowego mechanizmu dyfuzji atomów Mn w (Ga,Mn)As o strukturze wurcytu. Do rozstrzygnięcia tej ostatniej kwestii, Autorka posługuje się uzyskanymi we współpracy z

zagranicznymi partnerami wynikami obliczeń z pierwszych zasad. Obliczenia te dowodzą istnienia dwóch niskoenergetycznych ścieżek dyfuzji manganu związanych z obecnością luk galowych. Uzyskany na drodze rozważań teoretycznych wynik znajduje potwierdzenie w obserwacjach TEM dotyczących kierunku ruchu klasterów względem osi nanodrutów i stanowi podstawę do sformułowania fenomenologicznego modelu przemiany. Rozdział czwarty kończy prezentacja wyników uzyskanych dla nanodrutów z podwójną powłoką (Ga,Al)As (próbka NW 168). Wyniki te dowodzą, że powłoki (Ga,Al)As ograniczające obszar (Ga,Mn)As odgrywają rolę barier dyfuzyjnych dla atomów Mn oraz klasterów MnAs, co stanowi interesujące spostrzeżenie w kontekście wytwarzania i kontroli właściwości nanourządzeń spintronicznych.

Zasadniczą część dysertacji zamyka rozdział piąty, w którym w formie punktów Autorka prezentuje główne wnioski płynące z pracy, podzielone na te związane z analizą TEM oraz te związane z badanymi materiałami. Rozdział ten zamyka sformułowanie otwartych pytań wskazujących kierunki dalszych badań oraz nakreślenie znaczenia pracy w kontekście zarówno rozwoju metod TEM, jak również modelowania i wytwarzania półprzewodnikowych nanostruktur magnetycznych. Całość rozprawy kończy licząca 119 pozycji literaturowych bibliografia oraz lista czternastu prac naukowych Autorki opublikowanych do chwili złożenia dysertacji. Należy zauważyć, że na dzień przygotowywania niniejszej recenzji, lista ta uległa wydłużeniu o dwie kolejne pozycje.

Lektura pracy nasuwa kilka pytań i w związku z tym zwracam się do Autorki z prośbą o ustosunkowanie się do następujących kwestii:

- Na czym polega różnica pomiędzy dynamiką a kinetyką przemiany fazowej (sformułowanie zawarte w Streszczeniu)?
- Również w streszczeniu Autorka wspomina, że praca jest nowatorska, gdyż zaobserwowano zarodkowanie nie w roztworze stałym, a w matrycy związku półprzewodnikowego. Na czym polega zasadnicza różnica pomiędzy zarodkowaniem w matrycy roztworu stałego, a zarodkowaniem w matrycy związku?
- Co dokładnie Autorka rozumie przez stwierdzenie mówiące o osiągnięciu energii aktywacji dla zarodkowania (str. 157)? Proszę o rozwinięcie myśli.
- Jaki, w opinii Autorki, jest fizyczny mechanizm blokowania dyfuzji atomów manganu przez warstwę (Ga,Al)As?

- Jakie potencjalne zastosowania podejścia opartego na „inżynierii naprężeń” widzi Autorka w szerszym kontekście stabilizacji nierównowagowych faz krystalicznych o pożądanych właściwościach, nie tylko magnetycznych?

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy, można z pełnym przekonaniem stwierdzić, że ambitny cel naukowy pracy związany z poznaniem fizycznych mechanizmów segregacji manganu wurcytowym (Ga,Mn)As oraz kontrola tego procesu został przez Autorkę osiągnięty. Uzyskanie w efekcie niemal trzydziestoprocentowego wzrostu temperatury przejścia ferro-paramagnetyk w nanokryształach MnAs zanurzonych w wurcytowej matrycy GaAs należy uznać za niezwykle znaczący rezultat. Co więcej, zaproponowana przez Autorkę metoda stabilizacji pożądanej fazy krystalicznej przez naprężenia wywierane przez otaczającą matrycę otwiera nowe możliwości otrzymywania szerokiej gamy nanostruktur o atrakcyjnych właściwościach magnetycznych. Napisana ze swadą dysertacja jest świadectwem pełnego pasji i zaangażowania podejścia Pani mgr inż. Anny Kalety do pracy naukowej. Połączenie tych cech charakteru z dostępem do wysokiej klasy aparatury pomiarowej umożliwiło Autorce przeprowadzenie pod fachową opieką prof. Sławomira Kreta badań naukowych na światowym poziomie i przygotowanie znakomitej rozprawy doktorskiej. Należy również podkreślić, iż rozprawa, dzięki temu, że została napisana w języku angielskim, ma szansę na osiągnięcie międzynarodowego zasięgu i tym samym na zwiększony oddźwięk w środowisku naukowym.

Z obowiązku recenzenta, zmuszony jestem do wskazania również słabych stron pracy. Do takich zaliczyć należy niewątpliwie niedociągnięcia o charakterze edytorskim, literówki i błędy interpunkcyjne. Szczególnie wyraźny jest brak konsekwencji w stosowaniu kroju czcionek: te same wielkości są oznaczane miejscami kursywą, a miejscami czcionką zwykłą (np. indeksy (hkl) na stronie 4. Wielkości wektorowe np. wektory sieciowe na stronie 4 oznaczane są czcionką pogrubioną, a na stronie 9, wektor Burgersa (a nie „Burgera”, jak pisze Autorka) miejscami czcionką pogrubioną ze strzałką nad symbolem, miejscami czcionką zwykłą ze strzałką, a miejscami czcionką zwykłą bez strzałki. W pracy pojawiają się również oczywiste pomyłki edycyjne, np. urywające się zdania na stronie 32. Chociaż praca napisana jest języku angielskim, na tej samej stronie wykresy na rysunku 32a opisane są w języku polskim, a co więcej, oznaczenia na rysunku 32b są niejasne (nie wiadomo co symbolizuje pozioma, czarna linia opisana jako „GaAs to GaAs” i co oznaczają kolory dla punktów oznaczonych jako „(Ga,Mn)As to GaAs”. Na rysunku 38 brakuje opisu zawartości paneli a) i b), a na rysunkach 17, 39 oraz 48

ewidentnie brak wskazania źródeł. Do rysunku 17 brak jest odniesienia w tekście. Takich i podobnych niedociągnięć znaleźć można w tekście rozprawy więcej, co nieco utrudnia jej odbiór.


Chociaż praca napisana jest bardzo poprawnym językiem angielskim, Autorka nie ustrzegła się użycia kilku nieprawidłowych bądź niefortunnych sformułowań. Na stronie 37, stwierdza, że wzbudzony atom powraca do stanu stacjonarnego („stationary state”), podczas gdy poprawne stwierdzenie powinno mówić o powrocie do stanu podstawowego („ground state”). Na stronie 45 mowa jest o „thermal diffusion scattered electrons”, podczas gdy rozpraszanie dyfuzyjne (rozpraszanie nieelastyczne elektronów związane ze wzbudzeniami drgań termicznych atomów) określa się terminem „thermal diffuse scattering”. Z charakteru rozpraszania dyfuzyjnego wynika również, że umieszczanie go poza zbiorem rozpraszania nieelastycznego, jak to czyni Autorka, nie jest uzasadnione. W opisie i dyskusji kinetyki powstawania nanokryształów Autorka używa pojęć „growth” i „coarsening”. Odnosi się wrażenie, że pojęcia te używane są wymiennie, czego dowodzi sformułowanie na stronie 168 – „Growth via coarsening”. Takie użycie wspomnianych terminów jest formalnie nieuprawnione, gdyż wzrost jest procesem polegającym na przemieszczaniu się frontu przemiany wynikającym z różnicy potencjałów chemicznych pomiędzy fazami, podczas gdy termin „coarsening” odnosi się do procesu będącego wynikiem minimalizacji energii powierzchniowej (co zresztą sama Autorka zauważa w rozdziale 2.2.3).

W pracy wstępują też pewne nieścisłości merytoryczne. Na rysunkach 1b i 1g błędnie oznaczono stałe sieciowe, które powinny być odległościami pomiędzy środkami kul reprezentujących atomy, a nie pomiędzy ich skrajnymi punktami. Na stronie 9 Autorka wspomina o stałych sieciowych i kątach pomiędzy nimi, podczas gdy o kątach można mówić jedynie w przypadku wektorów sieciowych, a nie stałych sieciowych, które są wielkościami skalarnymi. W równaniu 13 symbol E powinien być opisany jako energia kinetyczna elektronu, a nie jako napięcie przyspieszające („accelerating voltage”).

Pragnę jednak podkreślić, że lektura całości dysertacji utwierdza mnie w przekonaniu, iż wymienione powyżej niedociągnięcia i nieścisłości nie wynikają z braku zrozumienia omawianych przez Autorkę zagadnień, lecz są efektem niedopatrzeń edytorskich. W mojej opinii, niedopatrzania te w żaden sposób nie umniejszają bardzo wysokiej wartości naukowej pracy.

W podsumowaniu swojej recenzji pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Kalety zawiera wiele ważnych, oryginalnych i uzyskanych nowatorskimi metodami rezultatów dotyczących aktualnej tematyki naukowej. Nie mam żadnych wątpliwości, że praca spełnia wszystkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Kalety do dalszych etapów w przewodzie doktorskim.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową dysertacji, jak również rangę publikacji zawierającej główne wyniki pracy, wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk o wyróżnienie rozprawy.



dr hab. inż. Jerzy Antonowicz