

RECENZJA

Pracy doktorskiej mgr inż. Anny Kalety „Structure and properties of magnetic hybrid nanowires based on transmission electron microscopy of high spatial and energetic resolution”

Praca dotyczy badań mikrostrukturalnych magnetycznych hybrydowych nanodrutów przy użyciu wysokorozdzielczej (przestrzennie i energetycznie) mikroskopii elektronowej.

Praca mogłaby zostać uznana za wybitną, gdyby została przedstawiona jako dotycząca zastosowania mikroskopii elektronowej (TEM) na przykładzie drutów kwantowych (AlGaInMn)As. Niestety, przy tytule „Struktura i własności magnetycznych hybrydowych nanodrutów...” uwaga czytelnika zostaje skierowana na sam badany materiał i wtedy pracę można uznać za jedynie poprawną.

To, że celem pracy było zbadanie materiału, a nie rozwój mikroskopii elektronowej, wynika nie tylko z tytułu, ale też z zadań (objectives) podanych na stronie 1. Na 6 zadań szczegółowych, wszystkie dotyczą materiału, dlatego, niestety, recenzent jest zmuszony oceniać nie tylko maestrię badań elektronomikroskopowych, ale i podejście do badań materiałowych.

Najważniejszym osiągnięciem pracy jest obserwacja przy użyciu mikroskopii elektronowej tworzenia w wysokiej temperaturze wydzieleń MnAs w matrycy GaMnAs o strukturze wurcytu. Matryca ta była otoczką (shell) na rdzeniu nanokolumny InGaAs (core). Badania pozwoliły na zaproponowanie modelu mikroskopowego tworzenia najpierw nanoklastrów o wielkości 1-3 nm, a potem nanokrystalicznych wydzieleń MnAs o wielkości kilkunastu nanometrów. Istotną obserwacją była też anizotropia dyfuzji manganu potwierdzająca obliczenia teoretyczne.

Recenzja będzie składała się z pięciu ocen: i) opisu stanu wiedzy na temat materiału badanego, ii) opisu metodyki badań elektronomikroskopowych, iii) wyników dotyczących badań próbek „as-grown”, iv) wyników dotyczących badań po wygrzewaniu próbek, v) edycji pracy.

I) Ocena opisu stanu wiedzy na temat materiału badawczego

- W pracy nie znalazło się wyjaśnienie, po co nanodrut (AlGaInMn)As są hodowane. Jakie są zalety i wady nanokolumn? Jakie zastosowania mogą mieć struktury GaInAs/GaMnAs/GaAlAs, a jakie struktury z wydzieleniami MnAs?
- Niezwykle ważną sprawą jest określenie zawartości manganu w warstwach i otoczkach GaMnAs. Przy użyciu metod elektronomikroskopowych (np., EDS) można ustalić (aczkolwiek nie jest to łatwe) całkowitą koncentrację manganu, ale zarówno w pozycjach podstawieniowych, jak i międzywęzłowych. Dlatego istotna jest możliwość pomiaru innymi metodami, na przykład, poprzez pomiar parametrów sieci metodami rentgenowskimi. Na stronie 25 dyskutowany jest wpływ atomów Mn na parametr sieci GaMnAs w strukturze ZB (warstwy epitaksjalnej). Ze wzoru (12) wynika jednak, że wpływ atomów arsenu w miejscu galu (As_{Ga}) jest 35 razy większy niż manganu. W przypadku niskotemperaturowego (LT) GaAs koncentracja tego defektu punktowego może wynosić ponad 1%, co oznacza, że wpływ As_{Ga} na parametry sieci LT GaMnAs

może być większy od wpływu manganu. Niestety, w pracy nie ma informacji, jaka jest koncentracja As_{Ga} i czy zależy od zawartości manganu. Reasumując, nie ma w pracy informacji, jak można zmierzyć koncentrację Mn (w pozycjach podstawieniowych i międzywęzłowych) w GaMnAs, a co za tym idzie, czytelnik nie wie, co tak naprawdę procent manganu oznacza.

- Jeszcze trudniejsze jest określenie zawartości manganu w nanokolumnach. W takim przypadku zmierzenie zawartości w otoczce GaMnAs manganu podstawieniowego i międzywęzłowego staje się niemal niemożliwe. Takiej informacji brakuje w pracy.
- Oprócz As_{Ga} , w materiale LT najprawdopodobniej występuje duża koncentracja innych defektów, w tym wakansów, które bardzo silnie wpływają na dyfuzję atomów. W pracy nie ma informacji o tych koncentracjach, a są one dostępne w literaturze dla warstw epitaksjalnych GaMnAs.
- Wygrzewanie LT GaAs prowadzi do powstawania wydzieleni arsenu (defekty As_{Ga} migrują poprzez wakanse galowe), o których też nie ma informacji w pracy. Jest to kwestia niezwykle istotna, ponieważ Doktorantka badała właśnie wydzielenia, które klasyfikowała, jako manganowe. Pytanie, które powinno być zostać postawione i przedyskutowane, czy wydzielenia As się pojawiają w warstwach GaMnAs, a jeżeli nie, to dlaczego nie?
- Na stronie 32 pokazane są ciekawe rysunki na temat zmian parametrów sieci GaMnAs i GaAs w funkcji temperatury. Zmiany te są tłumaczone poprzez dyfuzję Mn, a w takim przypadku konieczne było podanie jakie były zależności czasowe- np., ile czasu przebywał dany materiał w podwyższonej temperaturze. Byłoby to szczególnie istotne, ponieważ Doktorantka badała właśnie zależności czasowe.
- Istotnym elementem badań jest blokowanie dyfuzji manganu przez warstwy AlGaAs. Niestety, nie ma informacji, czy dotyczy to tylko HT AlGaAs, czy także LT AlGaAs. Nie jest też podane, czy blokowanie to było obserwowane wcześniej i jaki jest jego mechanizm.
- W pracy pojawiają się silne rozbieżności pomiędzy składami chemicznymi związków potrójnych zadanych dla wzrostu MBE (opartych najprawdopodobniej o dane dla warstw epitaksjalnych), a wartościami mierzonymi metodami TEM. Przykładowo, dla próbki 114 zawartość indu w InGaAs miała wynosić 20%, a zmierzona wynosiła 12% (str. 141), a zawartość aluminium w AlGaAs zamiast 30% wynosiła 20%. Rozbieżność ta najprawdopodobniej wynika z różnicy w modzie wzrostu warstw epitaksjalnych (dla nich hodowca próbek kalibrował składy) i nanokolumn. Jest to sprawa zasadnicza, ale w pracy kwestie różnic we wzroście warstw i nanokolumn nie są przedyskutowane.
- Czytając pracę można odnieść wrażenie, że dużym osiągnięciem jest zbadanie własności warstw o strukturze wurcytu (WZ) w porównaniu do wcześniejszych prac dotyczących warstw o strukturze blendy cynkowej (ZB). Problem w tym, że porównujemy zupełnie inny materiał: nanokolumny (WZ) z warstwami epitaksjalnymi (ZB), a te mają inne międzypowierzchnie, pola elektryczne, koncentracje defektów. Nie ma informacji, czy nanokolumny można wyhodować w strukturze ZB- wtedy porównania byłyby dużo bardziej adekwatne.

Podsumowując, opis stanu wiedzy dotyczący warstw LT GaMnAs jest bardzo chaotyczny, ale największym brakiem jest pominięcie własności LT GaAs (warstw i nanokolumn), co powinno być informacją wyjściową.

II) Ocena opisu metodyki badań elektronomikroskopowych

Rozdziały II i III na temat metodyki badań elektronomikroskopowych są wspaniałym edukacyjnym opisem, co i jak można zbadać przy użyciu tej techniki. W tej dziedzinie Doktorantka jest prawdziwą ekspertką i te dwa rozdziały są lekturą polecaną dla każdego, kto chce zrozumieć techniki elektronomikroskopowe. Jednocześnie, rozdziały te dobrze pokazują jak trudna jest preparatyka materiałów do badań, same pomiary, nie mówiąc o interpretacji wyników eksperymentalnych wymagających zaawansowanych metod obliczeniowych.

Jak wspomniano, największym osiągnięciem pracy są badania elektronomikroskopowe nazwane „in situ” (poprawność tej nazwy jest dyskutowana w następnym paragrafie). Pomiary TEM jednak były wykonywane po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, co spowodowane było najprawdopodobniej rozmyciem obrazów elektronomikroskopowych w podwyższonych temperaturach. Kwestia ta jednak nie została odpowiednio przedyskutowana.

Bardzo wysoko należy ocenić metodykę badań lokalnych naprężeń przy użyciu metody GPA (geometric phase analysis), której prekursorem był Promotor Sławomir Kret, ale która rzadko jest stosowana przez innych elektronomikroskopistów.

Jedynym zarzutem, jaki można postawić do Rozdziału II, to zbyt skrótowe potraktowanie metod ilościowych: EDS i EELS. Badania ilościowe wymagają kalibracji, która nie jest łatwa, ponieważ sygnał rejestrowany zależy od matrycy, w którym się badany materiał znajduje. Nie ma w pracy informacji, jaka jest dokładność i czułość przy wyznaczaniu składu chemicznego tymi metodami.

Podsumowując, opis metodyki badań elektronomikroskopowych jest bardzo wartościowy i bardzo ułatwia niespecjalistom zrozumienie wyników eksperymentalnych.

iii) Ocena wyników dotyczących badań próbek „as-grown”

- Wybór próbek opisanych w tabeli 4 i na rysunku 106 nie został dobrze uzasadniony. Informacje o tym, dlaczego takie, a nie inne próbki zostały wyhodowane, są podane później, ale czytelnik pracy ma sporo kłopotów ze zrozumieniem idei stojącej za wyborem próbek do badań.
- Poniżej są przedstawione zarzuty dotyczące tabeli 4:
 - próbka NW 140 ma jedynie otoczkę MnAs na rdzeniu InGaAs. Nie ma podanej temperatury wzrostu otoczki MnAs, a także nie ma podanej interpretacji grubości 9 nm, bo przecież otoczka ta nie była ciągła.
 - próbka NW 114 ma rdzeń też z InGaAs, a pierwsza otoczka składa się z AlGaAs. Nie ma wyjaśnienia, dlaczego ta warstwa była hodowana w niższej temperaturze niż InGaAs. Druga otoczka to GaMnAs o zawartości 5% Mn i grubości 30 nm wyhodowana w niskiej (LT) temperaturze. Jednak później zawartość manganu zostaje korygowana na 4% (podobnie, jak zawartości indu i aluminium we wcześniejszych otoczkach). Nie rozumiem, po co podawać w tabeli nieprawdziwe informacje uzyskane od Hodowcy próbek.
 - próbka NW 122 ma nie tylko trzecią otoczkę z LT GaAs, ale także zmienione parametry otoczki pierwszej AlGaAs. Utrudnia to późniejszą interpretację wyników, bo zmieniony został materiał zarówno przed, jak i po otoczce GaMnAs. Jeżeli chodziło o

zbadać wpływ grubości AlGaAs na własności otoczki GaMnAs, to należało to napisać.

- próbka NW 130 ma jedynie lekko zmienioną grubość pierwszej otoczki AlGaAs (z 25 nm na 30 nm), co nie powinno mieć żadnego znaczenia. Próbka ta wydaje się zbędna.

- próbka NW 168 ma zmieniony rdzeń w stosunku do pozostałych (GaAs, a nie InGaAs), ma zmienioną pierwszą otoczkę (inny skład AlGaAs i grubość), ma znacznie mniejszą grubość otoczki drugiej GaMnAs (5 nm w porównaniu do 30 nm dla innych próbek), ma trzecią otoczkę LT AlGaAs (50% Al), a nie LT GaAs, oraz jeszcze czwartą otoczkę LT GaAs. W tej próbce zmieniono już tak dużo, że porównanie jej z poprzednimi jest niemal niemożliwe.

Podsumowując, pięć badanych próbek zostało wyhodowanych w pewnym określonym celu, ale rozdział 8.1 tego celu nie przedstawia, a wręcz stwarza wrażenie pewnej chaotyczności w doborze próbek.

- Doktorantka nie podaje błędów umieszczając wyniki liczbowe, co sugeruje, że ostatnia podawana cyfra odpowiada rzędowi błędu. Na przykład, czy naprężenie z tabeli 7 o wielkości 0,656% jest zmierzone z dokładnością 0,001%? Albo, czy zawartość Mn 4% oznacza dokładność 1% (wtedy różnice między 4% a 6% są nieistotne).

Podsumowując, opis wyników badań próbek „as grown” stanowi dobry punkt wyjściowy do badań zmian mikrostruktury próbek poddanych wygrzewaniu. Jedynym poważnym zastrzeżeniem jest niepewność co do składu związków potrójnych.

iv) Ocena wyników dotyczących badań po wygrzewaniu próbek,

- Doktorantka wykonała wręcz tytaniczną pracę badając zmiany mikrostrukturalne próbek poddanych stresowi termicznemu (różne temperatury i czasy wygrzewania). Pomiar eksperymentalny umożliwił stworzenie modelu precypitacji manganu, a następnie krystalizacji wydzielen WZ-GaMnAs i alfa-MnAs.
- Niezwykle cennymi wynikami pomiarów są naprężenia występujące w układzie wydzielen MnAs/ matryca GaMnAs. Naprężenia te najprawdopodobniej wyjaśniają wysokotemperaturowe własności magnetyczne wydzielen MnAs.
- Zadziwiającym zjawiskiem zaobserwowanym przez Doktorantkę jest migracja nanokryształów MnAs do powierzchni, a także ich blokowanie przez otoczkę AlGaAs. W pracy nie ma, niestety, informacji, czy jeszcze w jakimś innym materiale podobne zjawisko było obserwowane.
- Mimo określenia stosowanego przez Doktorantkę „in situ”, wszystkie pomiary TEM dotyczyły próbek wielokrotnie podgrzewanych i schładzanych. W przypadku innych półprzewodników (np., krzemu), wiele procesów mikrostrukturalnych zachodzi podczas chłodzenia. W pracy ta kwestia nie została poruszona.
- Na rysunku 88 pokazane są przebiegi temperaturowe, ale dotyczą one temperatury zadawanej, a nie rzeczywistej podczas narostu i spadku temperatury. Doktorantka podaje, na przykład, że w danej temperaturze próbka była przez 2 minuty. Niestety, nie wiadomo, przez jaki czas próbka była w nieco niższych, ale też wysokich temperaturach (podczas narostu temperatury i wyłączenia grzania).

Podsumowując, wyniki badań temperaturowych są niezwykle interesujące i wymagały olbrzymiego wkładu pracy. Krytyczne uwagi nie umniejszają tego osiągnięcia badawczego.

v) Ocena edycji pracy

- Napisanie pracy po angielsku jest sensowne, ale tylko pod warunkiem, że nie ma w niej rażących błędów językowych, a tych Doktorantka się nie ustrzegła, co jest dziwne, bo edytor tekstu powinien je wyłapać. Przykładów zdań z błędami gramatycznymi można podać dużo, ale ograniczę się do trzech:

str 33: *They in early stages of annealing a process of Mn segregation starts with ZB tetrahedral clusters.*

Str. 31: *How the phase transition from ZB MnAs to hex-MnAs takes place should voids always be expected since hex-MnAs has more dense crystal structure.*

Str 168: *For Mn-interstitials at moderately low temperatures $T < 300^{\circ}\text{C}$, Mn_i in diffuse out to the NW surface.*

Nagminny brak przedrostków "the", "a" wskazuje, że pracy nie poprawił „native speaker”.

- Praca jest napisana niestarannie, na przykład, na stronie 104 zdanie kończy się w połowie: „...are listed in”, a na stronie 1 zdanie kończy się na: „...with ZB-GaAs compound matrix and”.
- W tabeli 4 występuje kolumna %Mn/%Al, co może być zrozumiane niewłaściwie jako stosunek ilości manganu do aluminium.
- Na rysunku 106 kolor niebieski oznacza zarówno GaAs, GaMnAs, jak i AlGaAs.
- Określenia in-situ annealing i ex-situ annealing są błędne: ex-situ i in-situ mogą być wykonywane pomiary TEM, a nie annealing, który jest procesem technologicznym. Dodatkowo, sam pomiar TEM nazwany „in-situ” jest w rzeczywistości ex-situ, ponieważ jest wykonywany nie podczas grzania, ale po ochłodzeniu, tylko próbka nie jest wyjmowana z mikroskopu i grzana po raz kolejny na zewnątrz.
- Skrót CL jest podany jako od „cluster” (str 31), a jednocześnie od „camera length” (w całej pracy). Skrót ten jest niefortunny, ponieważ w fizyce ciała stałego CL oznacza catodoluminescencję. Podobnie skrót NC używany w pracy jako „nanocrystals” jest na ogół używany jako „nanocolumns” (w pracy są nanowires- NW).
- W spisie treści pojawienie się dwa razy strony 4 nie jest dobrym rozwiązaniem.

VI) Podsumowanie

W spisie publikacji Doktorantki znalazło się 14 pozycji (dobry wynik), z czego w trzech pracach była Ona pierwszym autorem (wynik do zaakceptowania). Bardzo słabym wynikiem jednak jest to, że jedynie jedna praca dotyczyła problemów opisanych w pracy doktorskiej.

Słabą częścią przedstawionej pracy doktorskiej jest opis badanego materiału. Nie ma informacji o wpływie niskiej temperatury wzrostu na własności warstw oraz nie ma informacji, jak różni się materiał w warstwach epitaksjalnych i nanokolumnach.

Słabą część materiałową rekompensuje w pełni opis badań elektronomikroskopowych wykonanych na najwyższym światowym poziomie.

Dlatego uważam, że mimo bardzo wielu braków merytorycznych, a także mimo niestarannej edycji pracy, uważam, że zasługuje ona na ocenę pozytywną i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony pracy.

24 sierpnia 2022

Prof. Dr hab. Michał Leszczyński

