



Kierownik Zakładu:

prof. dr hab. Ryszard Czajka

e-mail: ryszard.czajka@put.poznan.pl

tel.: 61 665 3200, 61 665 3234

Poznań, 22 sierpnia 2016 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Marka Nikiela

pt. „Uzyskiwanie i badanie samoorganizujących się nanostruktur metalicznych na powierzchniach kryształów półprzewodnikowych”

Rozwój współczesnej elektroniki w coraz większym stopniu oparty jest na układach o dużej skali integracji obejmujących, m.in. procesory, które składają się z wielu miliardów tranzystorów, o rozmiarach sięgających pojedynczych nanometrów. Nie mniej, proces miniaturyzacji w technologii opartej o krzem osiągnął swój kres ze względu na fizyczne ograniczenia, takie jak kwantowe efekty rozmiarowe lub inne niż dyfuzyjne mechanizmy przewodnictwa. Z tego względu pojawiło się duże zapotrzebowanie na inne niż krzem materiały, które przy tym samym stopniu miniaturyzacji umożliwiłyby pracę urządzeń elektronowych przy niższych napięciach i większej ruchliwości nośników ładunku. Takim materiałem jest m.in. german, który obecnie jest bardzo szeroko badany pod kątem jego aplikacji w nanoelektronice.

Przedstawione w recenzowanej pracy doktorskiej wyniki skoncentrowane na badaniu germanu i budowanych na nim nanostruktur metalicznych są jak najbardziej na czasie i należą do tzw. „gorących” tematów badawczych, intensywnie rozwijanych w najlepszych ośrodkach badawczych i badawczo-rozwojowych na świecie.

Temat pracy doktorskiej jest zbyt ogólny w stosunku do zakresu badań zrealizowanych przez Doktoranta, ponieważ sugeruje badanie, co najmniej kilku materiałów półprzewodnikowych w kombinacji z różnymi metalami, a tak naprawdę dotyczy jednego materiału półprzewodnikowego – germanu, i dwóch metali szlachetnych - złota i srebra. Na dodatek, badania wzrostu nanostruktur srebra na germanie (Ag/Ge(111)) stanowią małą część w stosunku do badań nad nanostrukturami złota na germanie (Au(Ge(001))). Prawdopodobnie, temat pracy doktorskiej powstał dużo wcześniej niż pojawiły się wstępne wyniki badań!

Nieadekwatność tematu pracy doktorskiej do jej zawartości została skompensowana szerokim wachlarzem technik badawczych stosowanych przez Doktoranta, co umożliwiło przeprowadzenie szczegółowej analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych. Zastosowanie i, w domyśle, opanowanie kilku bardzo zaawansowanych technik badawczych do analizy struktury oraz właściwości elektronowych powierzchni i nanostruktur, takich jak RHEED, LEED, STM/S, AFM, SEM i (S)TEM samo w sobie jest cenne dla przyszłego pracownika naukowego, działającego w obszarze nanonauki i nanotechnologii.

Praca doktorska p. mgr. Marka Nikiela powstała pod opieką naukową dr. hab. Franciszka Kroka, prof. UJ, wybitnego specjalisty w zakresie wytwarzania i charakteryzowania nanostruktur, pracującego w ramach szerszego zespołu specjalistów związanych z Centrum „NANOSAM”, w którym powstało wiele oryginalnych prac z obszaru nanonauki i zaawansowanych (nano)materiałów, publikowanych w wysokiej rangi czasopismach o obiegu międzynarodowym.

Przedstawiona do recenzji praca składa się z Przedmowy, streszczeń w języku polskim i angielskim, 10 rozdziałów oraz spisu referencji literaturowych. Rozdziały 2÷8 są poświęcone układowi Au/Ge(001) i jak wspomniałem poprzednio, tylko jeden rozdział jest poświęcony układowi Ag/Ge(111). Powoduje to wyraźną asymetrię i odzwierciedla fakt, że opisane w Rozdziale 3 techniki eksperymentalne były w znakomitej większości zastosowane tylko do układu Au/Ge(001).

Rozdział 1 („Wprowadzenie”) to ogólny wstęp nt. nanostruktur, nanoelektroniki, stosowanych metod litograficznych oraz mechanizmów wzrostu ultra cienkich warstw na powierzchni ciał stałych. Wydaje się, że oznaczenia energii swobodnych na Rys. 1.1. są niezgodne z opisem w tekście i wzorami. Rozdział kończą rozważania na temat dyfuzji powierzchniowej, diagramów fazowych i samoorganizacji. Brakuje mi krótkiej informacji na temat stanu wiedzy o badanych w pracy układach ultracienkich warstw metali na powierzchniach półprzewodnikowych. Tego typu badania w Polsce prowadziła m.in. grupa prof. M. Jałochowskiego z UMCS. Podobnie w referencjach nt. dyfuzji metali na powierzchniach ciał stałych można było wspomnieć np. o podręczniku „Surface Diffusion” prof. G. Antczak i prof. G. Ehrlich wydanej przez Cambridge University Press. Również skorzystanie ze strony internetowej, jako odnośnika do definicji

„nanostruktur” uważam za nadmierne uproszczenie we wskazaniu naukowo udokumentowanego źródła.

W Rozdziale 2 („Właściwości układu Au-Ge”) autor na 13 stronach przedstawił szeroki przegląd literatury naukowej związanej z ww. układem Au-Ge, początkowo koncentrując się głównie na diagramach fazowych dla układów makro- i nanoskopowych Au/Ge(111). Następnie dokonał przeglądu wyników eksperymentalnych (STM, ARPES, spektroskopii Augera, LEEM) oraz teoretycznych symulacji z pierwszych zasad dotyczących układu Au/Ge(001). Ponieważ brakuje doniesień nt. ewolucji układu 6ML/Ge(001), zakładam, że ten właśnie układ jest oryginalnym pomysłem grupy z UJ i umożliwia szerokie oraz ciekawe obserwacje ewolucji nanostruktur Au czy stopów Au-Ge na powierzchni Ge(001) w funkcji temperatury podłoża. Niemniej, brakuje mi w tym rozdziale analogicznego podrozdziału nt. układu Ag/Ge w ogólności i Ag/Ge(111) w szczególności.

Kolejny rozdział pt. „Eksperyment i techniki badawcze” to stosunkowo szeroki, ze względu na ilość opisywanych technik badawczych, przegląd stosowanych przez Doktoranta metod pomiarowych. Opisy poszczególnych technik są klarownie sformułowane, z dobrze dobranymi ilustracjami i podstawowymi dla danej techniki wzorami. Rozdział ten ma walory skondensowanego dydaktycznego skryptu, przydatnego dla studentów rozpoczynających przygodę z technikami badawczymi charakteryzującymi powierzchnie i nanostruktury z atomową zdolnością rozdzielczą. To, co razi, to odnośniki literaturowe w formie adresów stron internetowych, głównie Wikipedii, np. 74, 75, 78, 81, 82. Ponadto odnośniki dot. SEM (79), STM (84,85) czy AFM (88) nie odnoszą się do źródeł autorstwa twórców tych technik. W pracy naukowej zdecydowanie powinno się używać źródeł naukowych w postaci artykułów naukowych czy podręczników, tym bardziej, że w środowisku krakowskim powstała książka prof. Andrzeja Olesia „Metody doświadczalne fizyki ciała stałego”!

Rozdziały od 4 do 8 poświęcone są systematycznym badaniom wzrostu i samoorganizacji układu 6 ML Au na powierzchni Ge(001). Układ tych rozdziałów jest logiczny. Od kontroli czystego, zrekonstruowanego podłoża za pomocą LEED, przez kontrolę wzrostu cienkiej warstwy Au za pomocą techniki RHEED i SEM, następnie AFM. Zdjęcia uzyskane za pomocą SEM są skorelowane z obrazami AFM, które z kolei umożliwiają określenie wszystkich trzech wymiarów wytworzonych nanostruktur. Doktorant przeprowadził sporo analiz ilościowych odnośnie rozmiarów nanostruktur powstających lub ewoluujących w funkcji temperatury podłoża i czasu

wygrzewania. Każda taka analiza ilościowa podnosi jakość pracy doktorskiej. W rozdziale 6 Doktorant przeanalizował dokładnie wyniki uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Analiza dotyczyła zarówno struktury atomowej nanowypu Au, jak i interfejsu Au/Ge(001), składu chemicznego i rozkładu przestrzennego poszczególnych faz *hcp* lub *fcc* w ziarnach Au. W dyskusji wyników wykorzystuje wszystkie poprzednio uzyskane wyniki np. za pomocą LEED czy AFM. Umiejętność kojarzenia wyników uzyskiwanych za pomocą różnych technik analitycznych, czasami się uzupełniających, ale często charakteryzujących różne właściwości fizyczne, jest bardzo ważną umiejętnością każdego badacza i wzmacnia wyciągane wnioski. Uważam, że Doktorant w przeprowadzanych dyskusjach wyników bardzo dobrze wykorzystał uzyskane, za pomocą wielu technik analitycznych, wyniki pomiarów. Rozdział 7 jest poświęcony bardzo ważnym, z punktu widzenia wszelkiej technologii, badaniom środowiskowym. Doktorant zbadał wpływ obecności tlenu lub pary wodnej przy różnych ciśnieniach ww. gazów w różnych temperaturach - od temperatury pokojowej do 673 K. Na podstawie swoich badań Doktorant potrafił określić ilościowo m.in. szybkość i głębokość trawienia podłoża oraz skonkludował procesy ewolucji nanostruktur Au zachodzące na powierzchni podłoża Ge(001), podając schemat reorganizacji ciągłej warstwy Au na powierzchni Ge(001) w zależności od warunków wygrzewania próbek. Charakteryzację nanostruktur Au na powierzchni Ge(001) kończy Rozdział 8 poświęcony badaniom potencjometrycznym. Badania przeprowadzono za pomocą wielostrzowego STM i korelowano z wynikami STEM i EDX. Najważniejszym wnioskiem jest stwierdzenie, że głównym kanałem przewodnictwa, odpowiedzialnym za obserwowane przewodnictwo powierzchni Au/Ge(001) jest przypowierzchniowa warstwa wzbogacona o atomy Au.

Ostatni przed podsumowaniem Rozdział 9 (7stronicowy), opisuje badania potencjometryczne układu 3 ML Ag/Ge(111). Jak już wspomniałem wcześniej, rozdział ten wydaje się być dołączonym, żeby w minimalnym stopniu uzasadnić tytuł pracy doktorskiej, w którym nanostruktury metaliczne i podłoża półprzewodnikowe są w liczbie mnogiej. Nie mniej wyniki są oryginalne i ciekawe. Wskazują na zachodzącą reorganizację struktury powierzchniowej warstwy Ag o nominalnej grubości 3 ML pod wpływem ogrzewania od temperatury 143 K, utrzymywanej podczas wzrostu warstwy Ag, do temperatury pokojowej, w której charakteryzowano morfologię powierzchni próbki. W wyniku tego procesu, warstwa Ag z ciągłej

zamieniła się w warstwę perforowaną o wysokości 6 ML z widoczną na dnie porów rekonstrukcją $r3 \times r3$ Ag/Ge(111). Wynik ten Doktorant uzasadnia występowaniem kwantowego efektu rozmiarowego (QSE), który prowadzi do tworzenia się wysp metalu o dyskretnej ilości monowarstw np. 6, 10 czy 12 ML. O ile wyjaśnienie obserwowanej morfologii próbki wydaje się prawdopodobne, to można by oczekiwać szerszych badań, które rzeczywiście wykazałyby występowanie warstw o ww. dyskretnych grubościach oraz potwierdzały występowanie efektu QSE poprzez pomiar charakterystyk I-V oraz dI/dV . Ponadto brakuje komentarza nt. korelacji grubości warstwy Ag z szerokością studni kwantowej, ponieważ grubość warstwy Ag, złożonej z n monowarstw Ag, nie jest równoznaczna z szerokością studni kwantowej odpowiedzialnej za pojawienie się efektu QSE. Również Rys. 9.5b (profil wysokości) wymaga, moim zdaniem dokładniejszej analizy - czy wszystkie szczegóły wzdłuż profilu liniowego oddają realną morfologię „perforowanej warstwy o wysokości 6 ML”, czy w części są skutkiem szumu pomiarowego lub artefaktów pomiarowych? Podobnie wyciąganie wniosków na podstawie Rys. 9.6a i 9.6b, z bardzo wąskimi wycinkami topografii i potencjału próbki, uważam za dość ryzykowne.

Praca doktorska zakończona jest dwu i pół stronicowym „Podsumowaniem”, które jest w moim odczuciu streszczeniem dyskusji wyników zawartej w Rozdziałach od 4 do 10 lub poszerzonym streszczeniem, przedstawionym na początku pracy doktorskiej. Moim zdaniem, brakuje precyzyjnie sformułowanych wniosków obejmujących najważniejsze wyniki ilościowe i/lub najważniejsze interpretacje wyników odpowiadające na postawione na początku pracy cele.

Strona redakcyjna pracy nie budzi większych zastrzeżeń, jednak Doktorant nie ustrzegł się kilku błędów merytorycznych, gramatycznych czy literowych. Brakuje także wykazu stosowanych skrótów.

Przykładowo:

- Zamiast pojęcia „mikroskopia skanującej sondy” – powinno być „skaningowa mikroskopia próbnikowa”, zgodnie z oficjalnym tłumaczeniem angielskiego określenia „Scanning Probe Microscopy” dokonany przez Komisję Nazewnictwa Polskiego Towarzystwa Fizycznego,
- „przy pomocy światła ..”? , raczej „za pomocą ...”;

- Str. 16 – co oznacza pojęcie „kopuła” Au?
- Rys. 3.2, str. 29 – średnia droga swobodna w A(mperach)?
- Str. 33 – „charakteryzuje się dla zmianą pędu padających elektronów”
- Str. 66 – „mniejsza frakcja fazy Au hpc, którego nie powinno być” ?
- Str. 67 – .. niewielkie ?”zagrzebanie”? wysp w podłożu?
- Str. 87 – prawdopodobnie błędny indeks przy σ we wzorze 8.2;

Wszystkie powyższe krytyczne uwagi szczegółowe nie zmieniają mojej bardzo pozytywnej, ze względu na zawartość merytoryczną, oceny pracy doktorskiej mgr. Marka Nikiela.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych – wykazuje wiedzę teoretyczną Doktoranta oraz Jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praca zawiera oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jest napisana jasno, a treści w niej zawarte wskazują, że Autor jest bardzo dobrym eksperymentatorem, który opanował wiele zaawansowanych technik wytwarzania nanostruktur metali na podłożach półprzewodnikowych oraz nowoczesnych technik analitycznych służących charakteryzacji ich struktury na poziomie atomowym, a także innych właściwości fizycznych, np. właściwości elektronowych, z uwzględnieniem kwantowego efektu rozmiarowego. Doktorant wykazał, że potrafi przeprowadzić wnikliwą dyskusję własnych wyników eksperymentalnych oraz skonfrontować je z doniesieniami i interpretacjami innych badaczy.

Wnioskuję o dopuszczenie mgr. Marka Nikiela do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego.



Ryszard Czajka