

dr hab. Paweł Korecki
Zakład Promieniowania Synchrotronowego
Instytut Fizyki, Wydział FAIS
Uniwersytet Jagielloński



UNIwersYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 08.08.2016

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Marka Nikiela

**pt. "Uzyskiwanie i badanie samoorganizujących się nanostruktur
metalicznych na powierzchniach kryształów
półprzewodnikowych"**

Rozprawa doktorska magistra Marka Nikiela powstała pod kierunkiem prof. UJ dr. hab. Franciszka Kroka, w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ. Praca ma charakter doświadczalny i dotyczy wytwarzania oraz badania nanostruktur złota na powierzchni Ge(001). Niewielka część pracy poświęcona jest na opis układu Ag/Ge(111).

Temat pracy jest aktualny i ciekawy. Samoorganizacja złota na powierzchni (001) germanu jest interesująca zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i potencjalnych zastosowań w nanoelektronice i jest w ostatnich latach często podejmowanym tematem badań. Samoorganizacja małych ilości złota (poniżej jednej warstwy atomowej) na germanie prowadzi do powstania metalicznych nanodrutów na tej powierzchni. W odróżnieniu od innych podobnych systemów metal/półprzewodnik, nanodruły złota na germanie wykazują wysoką stabilność. Dlatego układ ten rozpatrywany jest w literaturze jako przykład struktury w którym można obserwować jednowymiarowe przewodnictwo elektryczne i może stanowić modelowy system do obserwacji cieczy Luttingera. Jednakże nawet w przypadku małych pokryć, struktura oraz dokładny charakter przewodnictwa i jego anizotropowy charakter w układzie Au/Ge nie jest do końca wyjaśniony i stanowi przedmiot dyskusji między różnymi grupami naukowymi.

W rozprawie Autor skupia się na badaniu procesów termicznie indukowanej samoorganizacji nanowypsp Au, które powstają z cienkiej warstwy złota (6 monowarstw) naniesionej na powierzchnię Ge(001). W ramach badań przeprowadzonych przez Doktoranta została dokładnie zbadana struktura wytworzonych nanostruktur na poziomie atomowym oraz ich przewodnictwo elektryczne. Wytworzone złote wyspy o dobrze określonym rozmiarze mogą być użyte np. jako katalizator i szablon do wzrostu nanokolumn germanowych, które mogą mieć szerokie znaczenie aplikacyjne.

W pracy Doktorant umiejętnie wykorzystał niezwykle bogaty warsztat instrumentalny na który składają się między innymi techniki dyfrakcji elektronów (LEED oraz RHEED), skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia AFM i STM. Pozwoliło to, w szczególności, na opisanie i na zaproponowanie modelu samoorganizacji nanostruktur złota na powierzchni Ge(001) w zależności od temperatury wygrzewania. Co więcej, w pracy zaproponowano

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

powtarzalną metodę otrzymywania stabilnych nanostruktur złota w strukturze heksagonalnej.

Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane, niezależnie od powstania rozprawy, w trzech artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej a czwarta publikacja jest wysłana do redakcji. Są to prace wieloautorskie a w dwóch artykułach Doktorant jest pierwszym autorem co sugeruje Jego dominującą rolę w ich powstaniu. Większość badań eksperymentalnych opisywanych w pracy zostało wykonanych w Instytucie Fizyki UJ w laboratoriach kierowanych przez prof. Kroka. Badania transmisyjnym mikroskopem elektronowym zostały przeprowadzone na Wydziale Chemii UJ oraz we współpracy z ośrodkiem EMAT w Antwerpii. Pomiarы potencjometryczne wykonane zostały przez Doktoranta w laboratorium grupy prof. Möllera w Duisburgu. W pracy doktorskiej nie są pokazane pewne istotne wyniki uzyskane w powyżej wspomnianych publikacjach np. brak jest wysokorozdzielczych obrazów STM nanodrutów Au na Ge oraz wyników symulacji przewodnictwa warstw złota. Z jednej strony, pogarsza to nieco czytelność pracy (choć wyniki te są odpowiednio zacytowane) ale z drugiej strony fakt ten sugeruje, że w rozprawie Autor zamieścił jedynie te wyniki które albo uzyskał sam albo przynajmniej bezpośrednio uczestniczył w pomiarach.

Rozprawa jest skonstruowana w logiczny sposób i jest napisana przystępnym językiem bez nadmiaru specjalistycznego żargonu. Streszczenie w pełni odzwierciedla zawartość pracy a Przedmowa dobrze definiuje cel pracy oraz przedstawia jej układ. Praca liczy 107 stron, zawiera 53 rysunki i jest podzielona na 11 rozdziałów. Ostatni rozdział (Bibliografia) zawiera 110 dobrze dobrane referencje literaturowe. Rysunki w pracy są starannie przygotowane. Chciałbym podkreślić, że obrazy mikroskopowe pokazywane w pracy są złożone i skomplikowane. Jednak staranne i dopracowane opisy zamieszczone bezpośrednio na rysunkach jak i w tekście rozprawy pozwalają na ich łatwą interpretację i ułatwiają czytanie pracy. Bardzo pomocne są też rysunki przedstawiające uproszczone modele fizyczne obserwowanych zjawisk.

Pierwszy rozdział rozprawy to Wprowadzenie, w którym Autor w bardzo krótki sposób przedstawia podstawowe informacje z zakresu fizyki powierzchni, metod otrzymywania nanostruktur oraz termodynamiki stopów.

W rozdziale drugim Doktorant opisuje właściwości układu Au-Ge tj. właściwości zarówno stopów objętościowych, układów na powierzchniach jak i nanostruktur. Przegląd dotychczasowych badań w dziedzinie został napisany w sposób znakomity i stanowi bardzo przydatne wprowadzenie do zagadnień analizowanych w pracy. W Rozdziale 3 przedstawione są zastosowane przez Doktoranta metody wytwarzania nanostruktur w warunkach ultrawysokiej próżni i metody służące do ich badania.

Rozdziały 4-6 to prezentacja wyników dotyczących termicznie indukowanej samoorganizacji Au/Ge(001) w zakresie temperatur 498K – 823K. Rozdział 4 poświęcony jest na analizę obrazów dyfrakcji elektronów LEED oraz RHEED. Rozdział 5 to opis badania układu technikami skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii AFM. W tym przypadku, po podgrzaniu a przed procesem obrazowania, próbki były schładzane w kontrolowanym tempie. Autor dokonał jakościowej analizy kształtu wysp a także ilościowej analizy średniego rozmiaru nanowysp i ich gęstości oraz wpływu tempa chłodzenia układu na te wielkości. Rozdział 6 to badania układu Au/Ge(001) z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Autor prezentuje

w nim zarówno atomowo rozdzielcze obrazy powstałych nanostruktur jak i profile ich składu chemicznego (uzyskane z użyciem fluorescencji rentgenowskiej wzbudzanej wiązką elektronową – technika EDX). Wyniki uzupełnione są przez pomiary orientacji krystalograficznej nanowysp metodą EBSD.

Wyniki eksperymentalne opisane w rozdziałach 4-6 pozwoliły Autorowi na zaproponowanie modelu termicznie indukowanej samoorganizacji Au/Ge(001). Według Doktoranta proces ten zachodzi w sposób następujący. W temperaturze pokojowej warstwa złota o nominalnej grubości 6 monowarstw (6 ML) tworzy na powierzchni Ge(001) stabilną, ciągłą i szorstką warstwę. Podczas wygrzewania następuje jej reorganizacja. W temperaturach poniżej 570 K na powierzchni tworzą się niewielkie klastry Au o zaokrąglonych kształtach, o strukturze krystalicznej powierzchniowo centrowanej (fcc). Wygrzewanie powyżej 573 K prowadzi do zmiany kształtu wysp: są one wydłużone wzdłuż kierunków wysokiej symetrii podłoża Ge i wykształcają dobrze określone ściany boczne. Jednocześnie na powierzchni odsłoniętej przez warstwę Au powstają atomowe nanodrut. Nanodrut pokrywa całą powierzchnię aż do momentu gdy temperatura wygrzewania przekracza temperaturę eutektyczną układu Au-Ge, która wynosi 634 K. Autor sugeruje, że następuje wtedy tzw. „odwilżenie” powierzchni z nanodrutów oraz „przetopienie” eutektyczne nanowysp Au z Ge z podłoża. W wyniku procesu przetapiania powstają częściowo zagłębione w germanowe podłoże krople stopionego Au-Ge. Przy ochładzaniu próbek ciecz krystalizuje z segregacją faz, tworząc nanowysp Au w połowie zagrzebaną pod powierzchnią. Co ciekawe, nanowyspy złota składają się z krystalitu Au o strukturze fcc, znajdującego się w najniższej części nanowyspy, oraz krystalitów o „egzotycznej” dla złota strukturze heksagonalnej (hcp).

Rozdział 7 poświęcony jest zbadaniu wpływu warunków środowiskowych na samoorganizację Au na Ge(001). Autor dokonał pasywacji próbek poprzez wystawienie ich przed wygrzaniem na działanie warunków normalnych. W pracy pokazane jest, że obecność adsorbatów na powierzchni próbki znacznie zmniejsza średnią drogę swobodną atomów Au na Au/Ge(001) prowadząc do powstania, poza dużymi wyspami Au, drobnych klastrów na całej powierzchni próbki. Jeżeli wygrzewanie próbki zachodzi w atmosferze pary wodnej, powierzchnia Ge jest trawiona w procesie podobnym do chemicznego trawienia wspomaganego metalem. Tego typu proces był dotychczas obserwowany jedynie w roztworach wodnych. W tym przypadku obserwowana morfologia powierzchni ma zupełnie inny charakter niż układ badany w UHV.

Kolejny rozdział (Rozdział 8) to opis badań potencjometrycznych dla układu Au/Ge(001), w którym za pomocą wieloigłowego skaningowego mikroskopu tunelowego Doktorant stara się wyjaśnić jaki charakter ma przewodnictwo elektryczne w badanym układzie. Doświadczenia pokazały, że nanowyspy Au mają stały potencjał ze względu na ich metaliczny charakter ale nie posiadają bezpośredniego połączenia elektrycznego z otaczającą je powierzchnią Au/Ge(001). Jednocześnie zbadanie wpływu krawędzi tarasów atomowych na zmiany mierzonego potencjału powierzchniowego, a przez to na przewodnictwo elektryczne doprowadziło Doktoranta do wniosku, że powierzchnia nie jest głównym kanałem przewodnictwa elektrycznego. Wykonane pomiary temperaturowej zależności oporu świadczyły jednak o metalicznym charakterze przewodnictwa. Dlatego Autor postuluje obecność podpowierzchniowej „zagrzebanej” w podłożu Ge warstwy przewodzącej. W celu identyfikacji warstwy przewodzącej przeprowadzono także pomiary metodą TEM i profilowanie składu chemicznego. Pomiary te wskazują na

wzbogacenie Au w warstwie około 2 nm poniżej powierzchni Ge i tę warstwę identyfikuje Autor jako główny kanał przewodnictwa w układzie Au/Ge(001).

Wyniki pomiarów potencjometrycznych są przedstawione również w rozdziale 9 dla innego systemu tj. dla Ag/Ge(111). Na wstępie, autor opisuje podstawowe cechy tego układu i zwraca uwagę na jego podobieństwa i różnice w stosunku do systemu Au/Ge(001). Dla układu Ag/Ge(111) można obserwować ciekawy efekt tzw. kwantowy efekt rozmiarowy. Ze względu na kwantyzację energii elektronów w kierunku prostopadłym do powierzchni, efekt ten powoduje występowanie preferowanych grubości warstwy. Opisywane przez Doktoranta procesy samoorganizacji Ag są w dużej mierze skutkiem tego zjawiska. Autor obserwuje np., że naniesiona w 150 K ciągła warstwa Ag o grubości 3 ML reorganizuje się w temperaturze pokojowej do perforowanej warstwy o preferowanej grubości 6 ML. Warstwa o grubości 6 ML jest najcieńszą stabilną warstwą dla tego systemu. W dalszej części rozdziału Autor scharakteryzował przewodnictwo powierzchni i wykazał różnice potencjału pomiędzy warstwą Ag i powierzchnią podłoża wewnątrz dziur w takiej perforowanej warstwie. Został także pokazany wpływ obniżania bariery Erhlicha-Schwoebła indukowany ostrzem STM na morfologię i przewodnictwo powierzchni Ag/Ge(111).

Nie mam uwag krytycznych dotyczących metodologii przeprowadzanych eksperymentów ani do bardzo wnikliwej i krytycznej analizy i interpretacji danych doświadczalnych. Muszę jednak wspomnieć o drobnych usterkach pracy.

- 1) Doktorant badał proces samoorganizacji dla różnych temperatur i różnych warunków środowiskowych. W każdym przypadku napyłana warstwa miała nominalną grubość sześciu monowarstw. Dlaczego? Czy dla systemu Au/Ge(001) można spodziewać się kwantowego efektu rozmiarowego podobnego do przypadku Ag/Ge(111)? Czy badane były warstwy o innej grubości? Nie jest to w rozprawie jasno sprecyzowane. W trakcie obrony Doktorant mógłby odpowiedzieć na powyższe pytania.
- 2) Zdanie ze streszczenia zawierające sformułowanie „zaobserwowany został wpływ eutektyki układu” jest niezręczne. Słowo „eutektyka” nie powinno być użyte w tym kontekście.
- 3) Na rysunku 3.1 sfera Ewalda jest zniekształcona (ma kształt elipsy). Dlaczego?
- 4) Strona 27. Elektrony są fermionami. Dlatego sformułowanie „interferencja zachodzi pomiędzy elektronami” jest niezręczne. Interferencja zachodzi w ramach funkcji falowej pojedynczych elektronów.
- 5) Strona 28. Amplituda rozpraszania elektronów na atomach jest zawsze wypikowana w przód. Dlatego zdanie dotyczące elektronów o energiach 20-500 eV: „Rozpraszanie elastyczne elektronów o takim zakresie energii prowadzi głównie do ich wstecznego rozproszenia” jest nieprawdziwe. Prawdą jest, że amplituda rozproszenia wstecznego drastycznie zmniejsza się z energią.
- 6) Strona 67. Czy zdanie „nachylenie ... od pionu o około 8°” nie powinno brzmieć „nachylenie ... od poziomu o około 8°”?

- 7) Na stronie 25 w ostatnim akapicie temperatura 498 K jest błędnie podana dwa razy.
- 8) Kilka zdań jest niegramatycznych. Charakter błędów wskazuje raczej na błędy edytorskie niż na językowe. W tekście pracy znalazłem też kilkanaście literówek (to niewiele). Dodatkowo, autor często błędnie stosuje słowo „ilość” zamiast „liczba”.

Podsumowując, za najistotniejsze osiągnięcia pracy Pana magistra Marka Nikiela uważam:

- dokładny opis termicznie indukowanej samoorganizacji warstwy złota na podłożu Ge(001) wykonany wieloma komplementarnymi metodami.
- Obserwacje stabilnej „egzotycznej” heksagonalnej fazy (hcp) złota w tym układzie
- Obserwację trawienia wspomaganego metalem w badanym systemie. Proces ten obserwowany był dotychczas jedynie w roztworach wodnych
- Zaproponowanie mechanizmu przewodnictwa w układzie Au/Ge(001) w którym głównym kanałem przewodnictwa jest podpowierzchniowa warstwa metaliczna.

Uważam, że przedłożona rozprawa doktorska jest na wysokim poziomie naukowym i dotyczy ważnego zagadnienia z dziedziny fizyki nanostruktur. W rozprawie doktorant udowodnił, że opanował liczne techniki eksperymentalne i przeprowadził dokładną i krytyczną analizę danych eksperymentalnych.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską autorstwa mgr. Marka Nikiela stwierdzam, że spełnia ona wszystkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Paweł Korecki