

Kraków, 28 kwietnia 2017 r.

dr hab. Nika Spiridis, prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Wojtaszka
pt.: „Transport elektronowy jedno i dwuwymiarowych nanostruktur na powierzchni
półprzewodników”

Recenzowana rozprawa doktorska jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom w skali submikronowej powierzchniowego przewodnictwa elektrycznego modyfikowanych powierzchni (001) germanu.

Rozprawa liczy ponad 130 stron. Po spisie treści, obrazów i tabel oraz wykazie skrótów następuje trzystronicowy wstęp i, wyróżniona przez zmianę stylu numerowania stron, zasadnicza część rozprawy złożona z pięciu rozdziałów, dodatku opisującego procedury wykonania pomiarów oraz bibliografii zawierającej 128 pozycji.

We Wstępie przedstawiono motywację i sprecyzowano cel pracy. Wg Autora german jest bardzo obiecującym następcą krzemu, który pozwoli na dalszą miniaturyzację urządzeń elektronicznych i wzrost szybkości elektroniki. Z kolei miniaturyzacja, która prowadzi do coraz większego wkładu powierzchni do właściwości układów półprzewodnikowych, generuje zapotrzebowanie na zrozumienie właściwości powierzchni półprzewodników, w tym precyzyjne pomiary powierzchniowego transportu ładunku elektrycznego w skali nanometrowej.

Cel pracy wg Autora to „przedstawienie możliwości bezpośredniego pomiaru przewodnictwa powierzchni półprzewodnika, a także zbadanie charakteru przewodnictwa czterech różnych powierzchni: Ge(001), Ge(001):H, Ge(001):H po oddziaływaniu z wiązką elektronową oraz układu Au/Ge(001).”

Rozumiejąc i doceniając fakt, że opracowanie prawidłowej procedury pomiarowej i opanowanie obsługi bardzo skomplikowanego, ale jednak komercyjnego urządzenia dedykowanego pomiarom przewodnictwa powierzchni w skali submikronowej, wymagało od Autora ogromnego zaangażowania i zabrało bardzo dużo czasu, to jednak moim zdaniem należałoby cel pracy ograniczyć do problemu naukowego, czyli badań charakteru przewodnictwa wymienionych wcześniej powierzchni. Autor chyba też tak uważa, bo w Podsumowaniu swojej rozprawy nie odnosi się do zagadnień związanych z możliwościami pomiarowymi (metodyką pomiarową).

We Wstępie zostały wymienione również publikacje z udziałem Autora, które oparte są na zaprezentowanych w rozprawie badaniach. Są to trzy publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz 11-stronicowy rozdział w książce.

Układ pracy jest niestandardowy; brak jest wyróżnionego przeglądu literaturowego dotyczącego problemu przewodnictwa powierzchniowego półprzewodników.

W Rozdziale 1 rozprawy opisano wykorzystane techniki doświadczalne. Omówiono podstawy skaningowej mikroskopii tunelowej oraz wielopróbnikowych metod pomiaru przewodności. Wprowadzono pojęcie przewodnictwa powierzchniowego, które może mieć charakter

dwuwymiarowy, jeśli jest związane ze stanami powierzchniowymi półprzewodnika, lub charakter trójwymiarowy, jeśli decyduje o nim przewodnictwo wnętrza próbki. Dla przewodnictwa dwuwymiarowego można dodatkowo wyróżnić wkład ściśle powierzchniowy – związany ze stanami powierzchniowymi zlokalizowanymi w pierwszej monowarstwie i wkład od przypowierzchniowego obszaru ładunku przestrzennego. Omówiono również skaningową mikroskopię elektronową (SEM), oddziaływanie wiązki elektronów z materią, skaningową mikroskopię elektronów Augera- (SAM) oraz opisano układ eksperymentalny.

W rozdziale 2 przedstawione są pomiary metodą dwupróbnikową (2PP). Zastosowano ją do badań przewodnictwa elektrycznego w układzie Au/Ge(001). Zagadnienia związane z transportem elektronowym w tym układzie są aktualne, ciekawe i wciąż nie do końca wyjaśnione. Na podstawie literatury omówiono typ wzrostu złota na Ge(001). Dla złota o nominalnym pokryciu kilku monowarstw, przy odpowiedniej preparatyce, można otrzymać struktury złota w postaci trójwymiarowych wysp oraz dwuwymiarowej monoatomowej warstwy między wyspami, w której złoto tworzy strukturę drutów/łańcuchów oddległych od siebie o 1.6 nm i zorientowanych wzdłuż kierunków typu [110] germanu. Ze względu na strukturę podłoża druty te są wzajemnie prostopadłe na sąsiednich tarasach germanu.

Mgr Mateusz Wojtaszek dobierając odpowiednio warunki preparatyki przygotował do badań przewodnictwa oraz dokładnie scharakteryzował dwa rodzaje struktur złota o różnej morfologii. Pierwszą strukturę stanowiły trójwymiarowe wyspy złota, pomiędzy którymi powierzchnia germanu pokryta była całkowicie dwuwymiarową strukturą drutów, i tę strukturę nazwał układem wysp połączonych. Drugą strukturę stanowiły wyspy złota też otoczone strukturą drutów, jednak w ten sposób, że powierzchnia germanu pozostawała częściowo odsłonięta, a obszary dwuwymiarowej struktury złota otaczające wyspy nie były połączone. Strukturę tę nazwał układem wysp rozłączonych.

W przygotowanych układach, trójwymiarowe wyspy złota miały odgrywać jedynie rolę kontaktów z sondą pomiarową, zapewniających niewielki opór w pomiarach przewodności metodą 2P. Autor rozprawy spodziewał się, że zaobserwuje wyraźne różnice w charakterze przewodnictwa dla układu wysp połączonych i rozłączonych. W układzie wysp połączonych ciągła, dobrze przewodząca warstwa metalu na powierzchni półprzewodnika miała gwarantować dwuwymiarowy charakter przewodnictwa tego układu. Jednak pomiary oporu w funkcji odległości między ostrzami nie wykazały wyraźnych różnic w charakterze przewodnictwa obu układów. Dodatkowo, dla obu przypadków przewodnictwo wydaje się mieć charakter dwuwymiarowy.

Mam kilka uwag do treści zawartej w tym rozdziale:

- a. Na początku omawianego rozdziału Autor napisał, że do pomiarów wykorzystał 3 rodzaje germanu. Z dalszych podrozdziałów wynika jednak, że badania przewodnictwa elektrycznego omawiane w tym rozdziale dotyczyły jedynie struktur Au na powierzchni naturalnie domieszkowanego Ge.
- b. Napisano, że po wyczyszczeniu powierzchnię Ge(001) charakteryzowano za pomocą dyfrakcji elektronów niskoenergetycznych (LEED) oraz skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) w celu sprawdzenia ilości defektów i określenia wielkości tarasów. Brak jest jednak jakichkolwiek informacji na temat tych badań.
- c. Na rysunku 2.2 w obrazach LEED powierzchni Ge(001) trudno dopatrzeć się plamek rekonstrukcji $p(2 \times 2)$ oraz $c(4 \times 2)$ o których mowa w podpisie pod rysunkiem. Warto byłoby w takim przypadku zaznaczyć wektory sieci odwrotnych. Według mnie jest to obraz dyfrakcyjny powierzchni o rekonstrukcji (2×1) z dwiema domenami.

- d. Używanie terminu „punkty rekonstrukcji” do opisu obrazu LEED wydaje mi się niewłaściwe, trudno wtedy mówić np. o poszerzeniu plamek/refleksów, zjawisku związanym z niejednorodnościami powierzchni. Powszechnie stosowany jest termin plamki lub refleksy.
- e. Nie podano znaczenia parametrów dopasowania R^2 i χ^2 umieszczonych w Tabeli 2.1. Występuje też kolizja oznaczeń, literą R w rozprawie oznaczany jest opór elektryczny.

Badania przewodnictwa w układzie Au/Ge(001) przedstawione w Rozdziale 2 były motywacją dla badań charakteru przewodnictwa Ge(001) metodą czteropróbnikową (4PP) zaprezentowanych w Rozdziale 3.

Opis przeprowadzonych badań poprzedzony jest dobrze napisanym, zwięzłym wprowadzeniem zarysującym wpływ powierzchni na strukturę elektronową półprzewodnika oraz teorię pomiarów czteropróbnikowych w zakresie potrzebnym do analizy prezentowanych wyników. Modele przyjęte do interpretacji danych pomiarowych są bardzo uproszczone i zakładają jednorodne przewodnictwo dla całej próbki.

Badania przewodności niemodyfikowanych powierzchni o orientacji (001) wykonano dla germanu naturalnie domieszkowanego - o przewodnictwie typu n, germanu typu n domieszkowanego antymonem oraz germanu o przewodnictwie typu p domieszkowanego galem. Przedstawione w pracy pomiary są pierwszymi pomiarami powierzchniowego przewodnictwa elektrycznego Ge(001) w skali submikronowej.

Kryształy germanu, typu n niedomieszkowany, jak i domieszkowany, wykazują dwuwymiarowy charakter przewodnictwa powierzchniowego. W obu przypadkach występuje bardzo dobra zgodność modelu zakładającego dwuwymiarowy charakter przewodnictwa powierzchniowego z pomiarami oporu w funkcji znormalizowanej odległości sond napięciowych dla wszystkich odległości sond prądowych/zasilających. Wg Autora za ten charakter przewodnictwa powierzchniowego odpowiedzialna jest warstwa inwersyjna w obszarze przypowierzchniowym Ge(001).

Dla germanu typu p zidentyfikowano trójwymiarowy charakter przewodnictwa powierzchniowego, jednak zastosowany model trójwymiarowy dobrze opisuje dane pomiarowe jedynie dla małych odległości sond napięciowych względem sond zasilających. Zaobserwowano, że niezależnie od typu domieszkowania kryształu, modyfikacje powierzchni polegające na jej uwodornieniu lub bombardowaniu powierzchni uwodornionej wiązką elektronów nie mają wpływu na charakter przewodnictwa powierzchniowego Ge (001). W niektórych przypadkach następuje jedynie zmiana wartości przewodności. Przewodnictwo powierzchniowe Ge(001) związane z warstwą akumulacyjną w obszarze przypowierzchniowym.

Do edycji tej części pracy mam jedyną uwagę do rysunków 3.19 i 3.33, na których dwie spośród trzech opcji dopasowania określonej funkcji do danych pomiarowych zaznaczone taką samą linią, przez co rysunki są nieczytelne. Brakuje mi też informacji o stanie powierzchni przed rozpoczęciem pomiarów przewodnictwa i po ich zakończeniu.

Pragnę podkreślić, że rozprawa zawiera oryginalne i wartościowe wyniki eksperymentalne świadczące o wysokich umiejętnościach badawczych jej Autora, które zostały w przejrzysty sposób przedstawione oraz zinterpretowane na podstawie prostych modeli przewodnictwa powierzchniowego. Zaprezentowane pomiary stanowią istotny wkład do badań przewodności powierzchni półprzewodników w skali submikronowej. Na podstawie m.in. wyników Autora, grupa niemiecka [Just et al., *Phys. Rev. B* **2017**, 95 (7), 75310] stworzyła bardziej zaawansowany model przewodnictwa powierzchniowego dla Ge(001) z którego wynika, że metodyka zastosowana

w badaniach pozwoliła na uzyskanie wiarygodnych informacji na temat przewodnictwa powierzchniowego Ge(001).

Podsumowując uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania i wnoszę o dopuszczenie mgr. Mateusza Wojtaszka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anna Spinolis