



Uniwersytet
Wrocławski

**Wydział Fizyki
i Astronomii**
Instytut Fizyki Doświadczalnej

pl. M. Borna 9
50-204 Wrocław
tel. +48 71 375 93 02, +48 71 328 73 65
fax +48 71 328 73 65
e-mail: sekret@ifd.uni.wroc.pl
www.ifd.uni.wroc.pl

dr hab. Marek Nowicki, tel: (+48) 71 375 94 54, fax: (+48) 71 328 73 65,
e-mail: nowicki@ifd.uni.wroc.pl , www.sli.ifd.uni.wroc.pl

Wrocław, 24.09.2015

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marka Kopciuszyńskiego pt.

„Struktura elektronowa ultracienkich warstw Au na powierzchni Si”

Rozprawa doktorska mgr Marka Kopciuszyńskiego dotyczy badań właściwości układu adsorpcyjnego Au/Si przy użyciu kątowo rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES), odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED), skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz spektroskopii elektronów Augera (AES). Przedstawione wyniki są rezultatem systematycznych badań przeprowadzonych przez autora rozprawy w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Głównym celem pracy było zbadanie struktury krystalicznej i elektronowej warstw złota o różnej grubości formowanych na powierzchni monokryształu krzemu (111) dla rekonstrukcji (7×7) , (6×6) Au, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Ag i $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Au w różnych warunkach termicznych. Tematyka pracy wpisuje się w nurt badań złączy metal/półprzewodnik stosowanych w elektronice. Miniaturyzacja podzespołów elektronicznych wymaga określenia właściwości zastosowanych materiałów w skali nanometrowej i zrozumienia procesów fizycznych zachodzących w warstwach o grubości kilku Å. W tym kontekście układ Au/Si jest interesujący zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Dlatego zastosowanie wspomnianych metod badawczych w ramach przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej jest w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska składa się z czterech rozdziałów, dwóch dodatków oraz bibliografii i listy publikacji autorskich. Na początku rozprawy autor wprowadza czytelnika w zagadnienia dotyczące aktualnego stanu wiedzy, kwantowego efektu rozmiarowego, silicenu oraz określa cele pracy. W kolejnym rozdziale przedstawiono aparaturę pomiarową oraz opisano teoretyczne podstawy zastosowanych metod badawczych. Rozdziały trzeci i czwarty, stanowiące zasadniczą część rozprawy, zawierają wyniki badań warstw Au na powierzchni Si, silicenu na powierzchni ultracienkich warstw Au oraz dyskusję i podsumowanie. Rozprawę uzupełniają dodatki A i B, w których autor prezentuje wyniki pomiarów otrzymanych przy użyciu ARPES z rozdzielczością spinową.

Praca zredagowana jest w sposób bardzo staranny i przejrzysty. Zawiera ona odpowiednie rysunki, tabele, niezbędne wzory oraz stosowny opis zagadnień teoretycznych, doświadczalnych i interpretację wyników. Cel pracy sformułowany na początku rozprawy jest ambitny, a uzyskane wyniki są bardzo wartościowe. Zastosowanie metod doświadczalnych ARPES i RHEED do badań i właściwa interpretacja uzyskanych wyników wymaga od doktoranta dużej wiedzy, umiejętności i przede wszystkim doświadczenia zdobytego w laboratorium. Wyniki badań strukturalnych przy użyciu RHEED są umiejętnie uzupełnione rezultatami badań uzyskanymi przy zastosowaniu STM, które ujawniają topografię powierzchni z rozdzielczością atomową. Otrzymane dane świadczą o formowaniu przez Au ciągłej warstwy na powierzchni Si(111), w skład której wchodzi krystalność o różnych orientacjach. Wzrost temperatury podłoża skutkuje formowaniem się krystalitów Au(111) i Au(110). Autor zaobserwował klastry atomów (Si) na powierzchni domen złota o orientacji (111) oraz amorficzną warstwę krzemu złota. Z kolei krystaliczna faza AuSi zaobserwowana została na powierzchni domen Au(110). Autor przedstawia również wyniki dla 25 ML Ag na podłożu Si(111), które odzwierciedlają paraboliczny kształt pasm elektronowych. Podobna paraboliczna dyspersja pasm została zaobserwowana dla 13 ML Au / Si(111)-(6×6)Au, co świadczy o występowaniu kwantowego efektu rozmiarowego w warstwie adsorbentu.

Przeprowadzone badania ARPES umożliwiły zidentyfikowanie dyskretnej struktury elektronowej ultracienkich warstw złota, która uzależniona jest od grubości warstwy. Rozprawa wzbogacona jest o wyniki obliczeń otrzymanych przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz modelu akumulacji fazy. Dzięki temu możliwe było porównanie przebiegu pasm energetycznych dla warstwy Au na powierzchni Si(111)-(6×6)Au otrzymanego na drodze doświadczalnej (ARPES) z wynikami teoretycznymi uzyskanymi dla różnych pokryć Au. Obecność stanów kwantowych sugeruje jednorodną wysokość krystalitów Au.

Badania przeprowadzone dla wyższych temperatur próbki również ujawniają obecność stanów związanych z kwantowym efektem rozmiarowym oraz charakterystyczne pasma przyjmujące kształt stożków Diraca, które wskazują na występowanie bezmasowych fermionów. Taka struktura elektronowa jest charakterystyczna dla silicenu, który może być uformowany na powierzchni Au w wyniku segregacji atomów Si z podłoża. Autor rozprawy wskazuje na możliwość udziału zarówno atomów Si oraz Au w utworzonej warstwie, poprawę właściwości elektrycznych złączy Au/Si oraz konkurencyjność otrzymania warstwy o strukturze typu plastra miodu na drodze wygrzewania próbki w porównaniu z tradycyjnym nanoszeniem warstwy krzemu na powierzchnię złota. Powyższy wynik jest znaczący i powinien być przedmiotem dalszych badań

zarówno spektroskopowych, jak i mikroskopowych. W tym kontekście warto również zastosować dyfrakcję fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPD). Strukturalna i chemiczna czułość tej metody mogłaby dostarczyć nowych informacji o uporządkowaniu krótkiego zasięgu i składzie utworzonej warstwy.

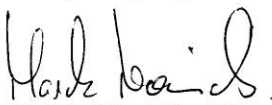
Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska jest udaną próbą scharakteryzowania układu Au/Si pod względem struktury elektronowej oraz krystalicznej. W pracy zgromadzono bardzo ciekawy materiał badawczy dotyczący problematyki złączy metal/półprzewodnik. Praca wpisuje się w nurt badań procesów fizycznych zachodzących w warstwach o rozmiarach kilku Å oraz określenia właściwości formowanych nanostruktur, co jest ważne z punktu widzenia badań materiałowych. Autor realizuje postawione cele stosując dwie główne metody doświadczalne (ARPES i RHEED), prezentuje wyniki otrzymane przy zastosowaniu STM i AES oraz porównuje wyniki doświadczalne z teoretycznymi. Na uwagę zasługują również rezultaty badań przedstawione w dodatkach A i B dotyczące zastosowania spinowo rozdzielczej spektroskopii ARPES do badania struktury elektronowej monokryształu Si(553) z charakterystycznymi łańcuchami atomów złota oraz stanów d w warstwie Au dla układu adsorpcyjnego 10 ML Au / Si(111)-(6×6)Au. Analiza wyników doświadczalnych uzyskanych przy użyciu detektora Motta umożliwiła wyznaczenie składowych wektora polaryzacji spinowej, odtworzenie widm spinowych i struktury stanów d złota. Uzyskane przez autora rozprawy wyniki potwierdzają polaryzację spinową pasm związanych z łańcuchami Au na powierzchni wycinalnej Si(553) oraz stanów d złota w płaszczyźnie próbki. Zastosowanie tej techniki pomiarowej z pewnością będzie kluczowe w dalszych badaniach nad tym układem zawierającym również domieszki innych pierwiastków.

Praca zawiera ciekawy oraz dobrze przedstawiony materiał badawczy uzupełniony odpowiednim komentarzem. Rozprawa doktorska stanowi logiczną całość, posiada elementy nowatorskie wskazujące na np. nowe możliwości otrzymywania silicenu na warstwie Au poprzez segregację atomów Si z podłoża w wyższych temperaturach próbki. Prezentowane wyniki wskazują również potencjalne kierunki dalszych badań w tym zakresie. To wszystko sprawia, że przedstawiona do recenzji praca posiada cechy solidnego dzieła naukowego.

Moje nieliczne uwagi, które wynikają z obowiązków recenzenta, dotyczą głównie strony edytorskiej pracy. Ponieważ w rozprawie przedstawiono wyniki badań strukturalnych przy użyciu ARPES i RHEED jej tytuł powinien, według mnie, odnosić się zarówno do struktury elektronowej, jak i krystalicznej. Bardziej właściwym byłoby stosowanie słowa *adsorpcja* zamiast *naparowanie*. Na stronie 21 brakuje rozwinięcia skrótu przybliżenia WBK przy opisie zmiany fazy na granicy

warstwa-próżnia. Na stronie 67 autor opisując wyniki AES przedstawione na rysunku 3.11 stwierdza, że rejestracja sygnału od Si świadczy o obecności atomów krzemu na powierzchni warstwy złota. Oczywiście może tak być ale stosując tylko AES nie możemy tego tak jednoznacznie stwierdzić. Głębokość pochodzenia informacji o składzie chemicznym uzależniona jest bowiem od średniej drogi swobodnej. Dla rozważanych energii elektronów Augera jej wartość jest porównywalna z grubością kilku warstw atomowych, o czym autor wspomina w rozdziale 2.3.2.2. Dlatego atomy krzemu mogą znajdować się równie dobrze w warstwach przypowierzchniowych. W tekście oraz na rysunkach np. 3.18 i 4.3 autor zaznacza kierunki $[1\bar{1}0]$ i $[11\bar{2}]$ przypisując im odpowiednio kąty azymutalne 0° i 30° , podczas gdy kąt między nimi wynosi 90° . Kierunek $[1\bar{1}0]$ tworzy kąt 30° z kierunkami $[2\bar{1}\bar{1}]$ i $[1\bar{2}1]$. Dlatego jeden z tych dwóch kierunków powinien znaleźć się w opisie rysunków i tekście. Na str. 78 zauważalny jest brak ciągłości w prezentacji rysunków (rys. 3.26 omawiany jest przed rys. 3.24 i 3.25). Pozostałe drobne uwagi edytorskie zawarte są w tekście rozprawy.

Wspomniane uwagi mają jednak marginalne znaczenie i niczym nie umniejszają naukowym walorom pracy, która jest bardzo dobrym przykładem zastosowania współczesnych metod diagnostyki powierzchni fazy skondensowanej do scharakteryzowania właściwości warstw Au na różnie zmodyfikowanej powierzchni Si(111). Doktorant biegle posługuje się wspomnianymi technikami eksperymentalnymi, przeprowadza wnikliwą analizę otrzymanych danych doświadczalnych i teoretycznych w kontekście obszernie cytowanej literatury naukowej. Przedstawiony bogaty materiał badawczy oraz jego skrupulatna analiza świadczą o dojrzałości naukowej autora rozprawy. Mgr Marek Kopciuszyński jest współautorem siedmiu publikacji wydanych w takich renomowanych czasopismach naukowych jak: *Physical Review B*, *Graphene*, *Applied Surface Science* oraz *Journal of Applied Physics*. Wyniki jego pracy przedstawiane były na międzynarodowych konferencjach naukowych. Jestem w pełni przekonany, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi *Ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych* stawiane pracom doktorskim. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie mgr Marka Kopciuszyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wyróżnienie jego rozprawy doktorskiej.



Dr hab. Marek Nowicki