

Prof. dr hab. Jacek Kołodziej
Wydział Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
Ul. Łojasiewicza 11
30-348 Kraków

Kraków, 14 sierpnia 2015

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Marka Kopciuszyńskiego pt. Struktura elektronowa ultracienkich warstw Au na powierzchniach Si

Pan Marek Kopciuszyński w swojej rozprawie doktorskiej opisuje badania struktury krystalograficznej i elektronowej układu powierzchniowego jaki stanowią cienkie warstwy złota naniesionego na podłożu krzemowe. Praca została wykonana w Zakładzie Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem dr hab. Ryszarda Zdyba. Wybrany temat rozprawy jest bardzo aktualny - układy niskowymiarowe i ich struktura elektronowa cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem badaczy. W badaniach zastosowana najnowocześniejsza aparatura i techniki badawcze (zasługujące na określenie *the-state-of-the-art*).

Rozprawa spisana jest w języku polskim. Liczy 125 stron tekstu i ilustracji (włączając dodatki). Cytowana literatura liczy 143 pozycje.

Rozdział pierwszy stanowi wprowadzenie do tematyki pracy. Doktorant opisuje w nim struktury krystalograficzne badanych materiałów, dotychczasowe wyniki badań cienkich warstw Au na Si oraz ogólnie omawia kwantowy efekt rozmiarowy. Wylicza listę 6-ciu celów, które postanowił zrealizować w ramach swojej rozprawy. Cele te są następujące:

- *Określenie wpływu rekonstrukcji podłoża Si na właściwości krystalograficzne i elektronowe warstwy złota i na segregację krzemu*
- *Określenie wpływu temperatury podłoża na jakość formowanej warstwy złota*
- *Określenie struktury krystalograficznej warstwy Au, orientacji krystalitów oraz topografii powierzchni*
- *Optymalizacja warunków wytwarzania silicenu na powierzchni ultracienkiej warstwy Au*
- *Określenie struktury krystalograficznej i elektronowej silicenu formowanego na powierzchni Au*

W rozdziale drugim autor szczegółowo przedstawia używaną aparaturę pomiarową oraz zastosowane techniki badawcze. Rozdziały trzeci i czwarty zawierają wyniki badań oraz dyskusję tych wyników. Na końcu rozprawy Autor dołączył również kilka stron dodatków, które dotyczą pomiarów struktury elektronowej układu Au/Si z rozdzielczością spinową.

Zadaniem recenzenta jest omówienie zarówno dobrych stron jak i niedostatków rozprawy zaczynając od tych pierwszych:

- Konstrukcja rozprawy jest przejrzysta i czytelna a układ rozdziałów i podrozdziałów dobrze przemyślany. Redakcja tekstu pracy bardzo staranna - tekst właściwie nie zawiera błędów pisarskich i stylistycznych (co jest raczej rzadkością przy tak długich pracach).
- Treść rozprawy stanowi odbicie logicznych ciągów rozumowania Autora. Na początku pracy Autor przedstawia informacje dotyczące struktury materiałów tworzących badany system oraz podstawowe modele opisujące elektrony uwięzione w cienkich warstwach. Dostatecznie szeroko dyskutuje wcześniejsze wyniki literaturowe dotyczące podobnych układów. Następnie systematycznie prezentuje wyniki badań własnych. Najpierw dokonuje

identyfikacji odpowiedniego podłoża dla wzrostu warstw Au na Si. W tym celu posługując się metodami niskokątowej dyfrakcji elektronów o wysokiej energii (RHEED) i spektroskopią augerowską (AES) bada wczesne fazy formowania warstw Au/ Si. Następnie identyfikuje optymalną temperaturę wygrzewania układu w celu osiągnięcia maksymalnie jednorodnych warstw Au/Si. Dla wybranego układu Au/Si(6x6)Au przeprowadza szczegółowe badania technikami RHEED, AES, skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów ARPES. Zastosowanie takiego zestawu technik badawczych pozwala uzyskać komplementarne informacje o powierzchni; o jej strukturze krystalograficznej, defektach tej struktury, domenach strukturalnych, składzie chemicznym i o strukturze elektronowej.

- Warunki eksperymentu są bardzo dobrze kontrolowane. Ultrawysoka próżnia bazowa na poziomie 10^{-11} mbar gwarantuje, że na powierzchni nie zachodzi adsorpcja cząstek gazów resztkowych w stopniu zakłócającym wyniki pomiarów. Podłoże przed przeprowadzeniem procesów wzrostu jest dobrze scharakteryzowane. Waga kwarcowa została skalibrowana przy pomocy obserwacji oscylacji refleksu dyfrakcyjnego RHEED zerowego rzędu.
- Autor doskonale opanował różne metody analizy wyników badań licznymi zaawansowanymi technikami. Każda z zastosowanych technik analitycznych wymaga poznania specjalistycznego oprogramowania do analizy danych, reguł redukcji danych itp. Autor zaprezentował np. analizę nałożonych na siebie obrazów dyfrakcyjnych z różnych typów domen na powierzchni Au/Si gdzie potrafił zidentyfikować w systematyczny i przekonujący sposób grupy refleksów pochodzące od poszczególnych typów domen. Podobnie posługując się techniką ARPES Autor identyfikuje położenia interesujących go pasm w przestrzeni odwrotnej i wykonuje ich badania a później analizę, co sprowadza się do znalezienia pewnych powierzchni w trójwymiarowej przestrzeni (k_x, k_y, E) – tego typu analiza wymaga zarówno talentu jak i rygorystycznego rozumowania. Ilustruje to np. dyskusja rysunku 4.16 gdzie autor analizę wyniki które uporządkował w postaci wielu przekrojów na powierzchniach stałej energii i interpretuje zasadniczo trójwymiarowy zestaw danych. Z gęstwy różnych obserwowanych pasm Autor potrafi wyłowić te, które niosą informacje pomocne do rozwiązywania postawionych problemów. Należy tutaj podkreślić, że układ Au/Si ma krańcowo złożoną strukturę – jej badanie znajduje się właściwie na granicy obecnych możliwości.
- W załączonych dodatkach Autor przedstawia analizę polaryzacji spinowej fotoelektronów. W ten sposób mierzy kompletne zestawy liczb kwantowych opisujących elektrony zajmujące stany w pasmach powierzchniowych Au. Takie możliwości badawcze posiada bardzo niewiele laboratoriów na świecie. W Polsce są to pionierskie prace.

Jeśli chodzi o niedostatki pracy to zasadniczo nie dotyczą one spraw pierwszorzędnych i nie wpływają w sposób zasadniczy na ogólną ocenę pracy. Wyliczam je poniżej z obowiązku recenzenta:

- W pewnych punktach nie została dopracowana zastosowana terminologia. Pojęcia stany i pasma Autor używa zamiennie. Nie ma to większego znaczenia dla czytelności dyskusji. Proponuję jednak pojęcie „stan” rezerwować dla unikalnego stanu elektronu opisanego przez dany zestaw liczb kwantowych (E , wektor k , i spin). Pewne grupy stanów elektronowych (punkty w przestrzeni) tworzą „pasma” widoczne jako poszerzone linie na przekrojach relacji dyspersji. W pełnym obrazie struktury elektronowej powierzchni w przestrzeni (k_x, k_y, E) stany (punkty) łączą się w grupy tworzące powierzchnie.

- Na str. 77 i nast. Autor przeprowadza dyskusję dotyczącą pasm, które określa jako paraboloidy obrotowe. Następnie stwierdza (na str. 81), że na przekrojach gałęzie parabol mają „prawie liniowy charakter” (?) i dalej pomimo stwierdzonego nieparabolicznego charakteru zależności dyspersyjnej Autor nazywa pasma „parabolami”. Mam wrażenie, że w tym miejscu żargon przekradł się do tekstu pracy.
- Autor zagubił się nieco w kwestii opisu układu Au-Si we wstępie. Z jednej strony twierdzi, że składniki Au i Si silnie reagują ze sobą tworząc krzemek złota, z drugiej przedstawia diagram fazowy z którego wynika że tworzą one stop eutektyczny o niskiej temperaturze topnienia. Przy powolnym chłodzeniu fazy Si i Au separują się - trudno w tej sytuacji powiedzieć, że tworzą one związek chemiczny. Diagram fazowy dotyczy układu bez powierzchni oczywiście a zatem jeśli reakcja chemiczna zachodzi to możliwa jest tylko na powierzchni. Nie widzę podstaw do sformułowania, że wiązanie na powierzchni jest silne (rozumieć przez to wiązanie o energii rzędu kilku eV). Później autor argumentuje, że na powierzchni tworzy się silicen czyli efektywnie wysegregowany krzem na powierzchni lub pojedyncza warstwa Au-Si. Czyli jednak co do reakcji chemicznej w układzie Au-Si nie istnieją pewne przesłanki...
- Pod koniec pracy, w części dotyczącej silicenu formowanego na powierzchni warstwy złota, Autor przedstawia kilka argumentów za tym, że na powierzchni warstwy Au formuje się silicen. Wydaje się jednak, że żaden z tych argumentów nie ma siły dowodu. Z wyników STM wyliczone zostały stałe sieci (str. 76). Autor podaje bardzo dokładne wyniki pomiarów (niepewności ok. 1%). Nie jest jednak jasne jak wyeliminowano niepewności wynikające z dryfów skanera STM. Pokazuje również obraz STM z „płatkami silicenu” (czyli jednak nie silicen?). Z pewnością mamy do czynienia z wysegregowanym krzemem. W widmach ARPES Autor obserwuje pasma o liniowej dyspersji jednak pasma te nie są tam gdzie należałoby się ich spodziewać dla silicenu. Obserwacje replik pasm w wyniku tzw. procesu Umklapp w stanie końcowym są możliwe w ARPES... możliwe też jest że pierwotne pasma znikną w wyniku specyficznego układu elementów macierzowych przejścia... jednak w tym konkretnym wypadku taka argumentacja nie wydaje się być przekonująca. W mojej opinii kwestia istnienia silicenu w układzie badanym przez doktoranta pozostaje otwarta.
- Autor chyba źle rozumie pojęcie spójności wiązki elektronów RHEED (tak jak spójność wiązki laserowej) – wspomina bowiem o rdzeniu koherentnym o przekroju 100 angstrémów w wiązce 0.6 mm. Taki rdzeń oczywiście nie miałby miary dostatecznej aby obraz dyfrakcyjny wyróżnił się z niekoherentnego tła. Zresztą fazy paczek falowych elektronów (termoelektronów ze źródła) w wiązce nie mogą być ze sobą uzgodnione bo elektrony te są emitowane niezależnie w różnych miejscach i czasach. Łatwo zresztą policzyć że przy mikroamperowych prądach na próbkę pada 1 elektron na 10^{-13} s a czas oddziaływania z powierzchnią wynosi około 10^{-15} s. Zatem obraz dyfrakcyjny jest tworzony przez pojedyncze elektrony w wyniku interferujących kwantowych prawdopodobieństw przejścia po różnych drogach, w ramach nieoznaczoności położenia elektronu. Spójność wiązki elektronów należy rozumieć tak jak spójność wiązki światła z klasycznego źródła jako wynikającą tylko z geometrii wiązki (rozkładu kąтового elektronów w wiązce i rozmiaru źródła) i monochromatyczności. Spójność wiązki jest dość wysoka w wyniku małego rozmiaru źródła i jego monochromatyczności co widać np. na rys 2.8 - obraz dyfrakcyjny jest utworzony z bardzo ostrych kropek. Jednak z powodu ograniczonej spójności wiązki, na powierzchni strefa koherentnego rozpraszania jest ograniczona do 100 angstrémów.

Pozostałe drobniejsze uwagi dotyczące rozprawy:

- Str. 17. równ. 1.5: Rozwiązanie na fi-z musi dać się sprowadzić do fali stojącej – nie może być pojedynczą falą biegnącą.... Jednak przyjęte niepełne rozwiązanie prowadzi do poprawnej kwantyzacji pędu...
- Str. 19. Rozpraszanie fotoelektronów w kryształach silnie zależy od temperatury, porządku krystalograficznego i domieszek. Np. Kittel w swoim podręczniku do fizyki ciała stałego podaje że dla ultraczystych kryształów metali w ultraniskich temperaturach obserwowano centymetrowe drogi swobodne. Poszerzenie linii fotoelektronów ze względu na skończony czas życia stanu wzbudzonego w kryształach z pewnością nie da się oszacować za pomocą jednej liczby tak jak proponuje Autor.
- Str. 19. rys. 1.4 c Relacje dyspersji dla warstwy 8 ML powinny być poniżej tych dla 6 ML (są powyżej) – prawdopodobnie błąd w opisie rysunku.
- Str. 43. Spektrometr energii używany do pomiarów nie ma szczeliny wyjściowej tylko pozycyjny detektor.
- Str. 52 Nie można pominąć zależności potencjału wektorowego od czasu bo wtedy nie będzie przejścia.
- Str. 73. Recenzent nie widzi modulacji mierzonego sygnału na linii A1 wbrew sugestiom Autora.... Pojęcie „natężenie profili” jest dziwaczne.
- Str. 77. rys. 3.23. Zanadto optymistycznie Autor wyprowadza wniosek o symetrii obrotowej obserwowanych pasm na podstawie dość cienkich wycinków map fotoprądu na powierzchniach stałej energii.

W podsumowaniu mojej recenzji chciałbym wrócić do celów, które Autor postawił sobie do realizacji na wstępie pracy. Z pewnością udało mu się zrealizować w całości pierwsze trzy. Co do pozostałych dwóch celów, dotyczących silicenu, to Autor przedstawił kilka przesłanek świadczących o tym, że silicen formuje się na powierzchni warstwy złota wydaje się jednak, że sam nie jest przekonany do końca, że tak się dzieje. Nie można zatem uznać, że została przeprowadzona optymalizacja warunków wytwarzania silicenu. Nie chciałbym by ta uwaga została potraktowana jako zarzut. Autor podjął niezwykle ambitne wyzwania i otrzymał interesujące wyniki. Jego analiza danych jest poprawna ale wyniki nie do końca jednoznaczne. To jest sytuacja częsta w badaniach naukowych. Autor osiągnął w swoich badaniach to co było możliwe do osiągnięcia.

Na koniec stwierdzam bez wątpliwości, że doktorant wykazał bardzo dobrą znajomość zagadnień dotyczących uprawianej dyscypliny naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawiona do recenzji rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. A zatem spełnione są wymagania Ustawy o Stopniach i Tytule naukowym stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję zatem o dopuszczenie Pana Marka Kopciuszyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.