

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

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Marka Dachniewicza
pt.: „Niskowymiarowe nanostruktury antymonu na
anizotropowych powierzchniach krzemu”

Rozprawa doktorska mgr. Marka Dachniewicza jest pracą eksperymentalną z zakresu fizyki powierzchni i poświęcona jest badaniom struktur niskowymiarowych.

Badania były realizowane w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Właściwości strukturalne określano za pomocą odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) i skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), natomiast właściwości elektronowe za pomocą spektroskopii tunelowej i kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów oraz metod obliczeniowych teorii funkcjonatu gęstości (DFT).

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Mieczysław Jałochowski z Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Rozprawa, licząca 164 strony, napisana w języku polskim została podzielona na sześć rozdziałów (nie pięć, jak napisano w Przedmowie stanowiącej Rozdział 1) poprzedzonych wykazem skrótów. Rozprawę uzupełniają dwa dodatki, bibliografia zawierająca 159 pozycji i wykaz publikacji oraz konferencji Autora.

Układ rozprawy jest standardowy: w Rozdziale 1 zdefiniowano cel pracy, którym jest opracowanie metod otrzymywania, a następnie zbadanie właściwości strukturalnych i elektronowych jednowymiarowych struktur wytworzonych z atomów antymonu (Sb) na anizotropowych powierzchniach krzemu (Si).

Badania dotyczą aktualnej i ciekawej tematyki, ponieważ w postępującej miniaturyzacji elektroniki efekty kwantowe wynikające z ograniczeń wymiarowości mają coraz większe znaczenie, a przy ograniczaniu rozmiarów materiały zyskują nowe właściwości, inne od właściwości materiału litego. W przypadku antymonu, który w fazie litej jest topologicznym półmetalem, obliczenia DFT przewidują dla struktur 2D znaczące zmiany struktury elektronowej na skutek kwantowego efektu rozmiarowego, np. otwarcie przerwy energetycznej i przejście w stan izolatora topologicznego. Natomiast dla łańcuchów lub wstążek atomów, czyli struktur jednowymiarowych, spodziewane są jeszcze dalej idące zmiany. Przeszkodą w opracowaniu technologii wytwarzania struktur jednowymiarowych Sb jest preferowana sublimacja w postaci molekuł/tetramerów Sb_4 , i dla tworzenia struktur jednowymiarowych konieczna jest ich dysocjacja. Rozwiązanie tego problemu szeroko otwiera pole badań doświadczalnych. W recenzowanej pracy użyto metody, która do tej pory nie była stosowana w przypadku Sb, mianowicie zastosowano surfaktant, którego zadaniem było obniżenie energii powierzchniowej molekuł i zmniejszenie energii potrzebnej do rozbicia molekuły na atomy. Jako surfaktant użyto Pb.

W Rozdziale 2 omówiono podstawowe właściwości Sb oraz diagramy fazowe układów istotnych dla realizacji pracy: antymon-krzem, antymon – ołów i antymon – złoto. Zamieszczono też krótkie wprowadzenie do nanostruktur jedno i dwuwymiarowych, a także omówiono podstawy

teoretyczne dotyczące tunelowania cząstki przez prostokątną jednowymiarową barierę potencjału i teorii pomocne przy interpretacji obrazów STM.

Rozdział 3 to rozdział aparaturowy. Obszernie opisano w nim metody eksperymentalne wykorzystane do przeprowadzenia badań, aparaturę UHV, sposób nanoszenia warstw, pomiaru temperatury próbki i określania ilości naniesionego materiału. Nie uwzględniono przy tym spektroskopii fotoelektronów, chociaż w Rozdziale 5 są prezentowane badania z użyciem tej metody.

W Rozdziale 4 przedstawiono badania wzrostu warstw Sb na powierzchni Si o orientacji (110). Na czystej powierzchni Si(110) tworzy się rekonstrukcja (16×2) z charakterystycznymi rzędami wzdłuż dwóch kierunków $[-112]$ i $[1-12]$. Przez odpowiednią obróbkę termiczną można wytworzyć jednodomenową powierzchnię z rzędami w jednym z kierunków, dlatego powierzchnia ta jest często wykorzystywana w badaniach wzrostu jednowymiarowych struktur. W pracy zamieszczono jeden obraz STM tej powierzchni (Rys 4.2a), niestety charakterystyczna dla rekonstrukcji struktura w postaci rzędów nie jest na nim łatwa do rozpoznania. W rozprawie mgr Marek Dachniewicz nie wykorzystuje tej powierzchni bezpośrednio, ale bada wzrost Sb na zmodyfikowanej powierzchni Si(110), z rekonstrukcją (3×2) indukowaną antymonem oraz powierzchni Si(110) modyfikowanej atomami Pb, o rekonstrukcji (4×2).

W literaturze znane są dwa typy rekonstrukcji (3×2). Pierwsza (tzw. alfa) obserwowana jest dla niskiego pokrycia Sb (0.5 ML), druga (tzw. beta) dla wysokiego pokrycia atomami Sb (1 ML). Doktorant przeprowadził badania na powierzchni Si(110) z rekonstrukcją (3×2) indukowaną niskim pokryciem Sb.

Informacje na temat powierzchni Si(110) modyfikowanej Pb zamieszczone zostały w dodatku A. Z danych literaturowych [pozycja 154 Bibliografii] opartych na badaniach dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów wynika, że istotna dla rozprawy rekonstrukcja (4×2) Pb obserwowana jest dla temperatur poniżej 200 K, ponieważ w tej temperaturze zachodzi odwracalne przejście fazowe do rekonstrukcji (1×1). Na zaprezentowanych w Dodatku A obrazach STM nadstruktura (4×2) powierzchni obserwowana jest w temperaturze pokojowej, co tłumaczone jest zależnością temperatury przejścia fazowego od jakości warstwy Pb. W tym miejscu nasuwa się pytanie czy wiadomo jaki jest kluczowy parametr preparatyki prowadzący do przesunięcia temperatury przejścia powyżej temperatury pokojowej i czy przejście było obrazowane w pomiarach STM?

Sb naniesiony w pokojowej temperaturze na powierzchnię Si(110) z rekonstrukcją (3×2) indukowaną Sb tworzy warstwy amorficzne, których wygrzewanie w temperaturze około 300°C prowadzi do krystalizacji Sb. Dla nominalnych grubości warstw większych od 1 BL (warstwy podwójnej) powstają wyspy słabo związane z podłożem o przypadkowej orientacji względem podłoża, o dwóch typach kształtu wskazujących na orientację (111) i (110) ich powierzchni.

Znacznie ciekawsze wyniki pod względem tworzenia się struktur niskowymiarowych uzyskano dla powierzchni Si(110) modyfikowanej Pb. Badania wzrostu przeprowadzono dla pokryw do grubości 1 ML, nanoszonych w pokojowej temperaturze a następnie wygrzewanych w temperaturze z zakresu od 100 do 340°C. Bezpośrednio po naniesieniu warstwy były amorficzne, a antymon pozostawał w formie molekuł. Zaobserwowano trzy typy łańcuchów atomowych, z których dwa już po wygrzewaniu w temperaturze 100°C, w której klastery antymonu ulegają rozpadowi a struktura powierzchni uporządkowaniu. Temperatura rozpadu molekuł Sb jest dużo niższa niż dla niemodyfikowanej powierzchni Si(110). Efekt ten przypisano atomom Pb działającym jako surfaktant. Trzeci rodzaj łańcuchów zaobserwowano po wygrzewaniu w temperaturze 340 °C, która jest bliska temperaturze desorpcji Pb. Następuje wtedy silna reorganizacja powierzchni, wbudowywanie Sb w warstwę powierzchniową krzemu, częściowa desorpcja Pb i tworzenie łańcuchów Pb. Wyniki spektroskopii

tunelowej pokazują, że struktura elektronowa podłoża ma charakter półprzewodnikowy, natomiast łańcuchy mają metaliczny charakter.

W Rozdziale 5 przedstawiono badania wytwarzania struktur jednowymiarowych na powierzchniach wycinalnych krzemu, czyli takich które charakteryzują się regularnym układem stopni atomowych. Do badań wybrano powierzchnię (553), której tarasy mają orientację (111) a stopnie atomowe są prostopadłe do kierunku [11-2] i mają wysokość równą odległości między płaszczyznami Si(111).

W Podrozdziale 5.1, wprowadzającym do tematyki powierzchni wycinalnych krzemu podawana, szerokość tarasu wynosi 1.44 nm, natomiast w kolejnym podrozdziale, opisującym wyniki badań jest to już 1.48 nm, skąd bierze się ta różnica?

Podobnie jak w Rozdziale 4, prezentowane w Rozdziale 5 badania były przeprowadzone nie na czystej powierzchni Si, ale powierzchni modyfikowanej - w tym przypadku była to modyfikacja Au lub Pb. Nanosząc złoto w odpowiedniej ilości i warunkach preparatyki uzyskuje się powierzchnię Si(553), dla której na każdym tarasie znajdują się 2 rzędy atomów Au tworzące łańcuch o długości nawet kilkudziesięciu atomów. Powierzchnie przygotowano stosując się do procedury znanej z literatury. Za pomocą STM dokonano pomiarów topografii powierzchni w zależności od temperatury i ilości naniesionego Sb. Stwierdzono, że nanoszenie Sb prowadzi do powstawania wielu rodzajów struktur, w tym struktur uporządkowanych wzdłuż krawędzi tarasów, jednak analiza pokrycia powierzchni wykazała brak termicznej dysocjacji tetramerów Sb. Z tego względu przeprowadzono preparatykę warstw Sb w wyższych temperaturach, która zapewniła dysocjację molekuł Sb, ale jednocześnie prowadziła do znacznej reorganizacji powierzchni. Przy zoptymalizowanej ilości antymonu i złota (0.33 ML i 0.66 ML) oraz odpowiednio dobranych warunkach preparatyki uzyskuje się powierzchnię z naprzemiennie występującymi obszarami, które zidentyfikowano jako obszary o orientacji (221) i (111). Na tarasach (111) za pomocą STM zidentyfikowano rekonstrukcję ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), którą może indukować zarówno Au, jak i Sb. Na tarasach ścian o orientacji (221), które mają szerokość około 1,1 nm, widoczne są łańcuchy o długości odpowiadającej kilkudziesięciu stałym sieci krzemu. z dodatkową modulacją odpowiadającą 5 odległościom między atomami krzemu w kierunku [-110]. Badania spektroskopii tunelowej wskazały na metaliczny charakter tego obszaru. Jest to bardzo ciekawy wynik, ponieważ daje nadzieję na uzyskanie jednorodnych struktur jednowymiarowych na całej powierzchni próbki, jeśli preparatyka przeprowadzona zostanie dla powierzchni Si(221).

Równie ciekawe są badania zaprezentowane w podrozdziale 5.4 przeprowadzone dla powierzchni Si(553) modyfikowanej Pb, opublikowane ostatnio w artykule, którego mgr Marek Dachniewicz jest pierwszym autorem [pozycja 148 Bibliografii]. Powierzchnia została przygotowana zgodnie z procedurą znaną z literatury i składa się z regularnych tarasów o orientacji (111) pokrytych nanowstążkami ołowiu o szerokości odpowiadającej szerokości tarasów dla orientacji (553) krzemu, czyli 1.48 nm. Stwierdzono, że już dla preparatyki przeprowadzonej w temperaturze pokojowej, następuje rozpad molekuł Sb, a antymon wypiera ołów z powierzchni, który tworzy trójwymiarowe wyspy o gęstości i objętości zależnej od ilości naniesionego Sb. Na obszarach między wyspami morfologia tarasów zostaje zachowana, jednak zaburzona zostaje struktura nanowstążek. Analiza obrazów STM zebranych dla tego samego obszaru przy różnych polaryzacjach próbki i porównanie z symulacjami obrazów uzyskanych na podstawie obliczeń DFT pozwoliło ustalić model atomowy powierzchni. Na każdym z tarasów tworzą się dwa łańcuchy atomów, jeden z atomów Sb, drugi Pb. W rozprawie przedstawiono kompleksową analizę struktury elektronowej powierzchni uwzględniającą wyniki spektroskopii tunelowej, kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (wykonanej przez mgr inż. Lucynę Żurawek i dr. Marka Kopciuszyńskiego z Katedry Fizyki Powierzchni i Nanostruktur

UMCS) oraz obliczenia DFT struktury pasmowej powierzchni Si(553)-PbSb wykonane przez prof. dr. hab. Mariusza Krawca z tej samej Katedry. Na podstawie tej analizy stwierdzono, że struktura elektronowa powierzchni charakteryzuje się metalicznymi jednowymiarowymi pasmami, których główny wkład pochodzi od łańcuchów Sb.

Rozprawę zamyka Rozdział 6 trafnie podsumowujący wyniki badań i wnioski.

Do strony edytorskiej rozprawy mam następujące uwagi:

- na rys. 3.9 (opis metody RHEED) kierunek padania wiązki elektronów na rysunku jest inny niż kierunek podawany w tekście przy objaśnianiu rysunku. Podobna sytuacja ma miejsce dla rys. 4.11 i rys. 5.17;
- w rozdziale 5.2.1 dla powierzchni Si(553) kierunek [11-2] jest określany jako wzdłuż krawędzi tarasów natomiast w rozdziale 5.4.2 jako w poprzek tarasów;
- str. 19 niejasne sformułowanie: "Następnie możemy policzyć gęstość prądu prawdopodobieństwa padającego i tunelowanego przez barierę potencjału"
- str. 70 „co sugeruje orientację powierzchni wysp w kierunku (110)” oraz „powierzchnia jest zorientowana wzdłuż kierunku (111)” powinno być „w płaszczyźnie (110)”;
- str. 70 nieprawdziwa informacja „Bardziej szczegółowe omówienie wzrostu warstw Sb na powierzchni Si(111)-(6×6)Au znajduje się w dodatku B”.

Powyższe uwagi nie mają wpływu na moją wysoką ocenę pracy i doceniam ogrom pracy eksperymentalnej wykonanej przez mgr. Marka Dachniewicza, w efekcie której doprowadził do osiągnięcia postawionego celu rozprawy. Przedstawiony opis technik badawczych świadczy o dobrej znajomości podstaw fizycznych stosowanych metod doświadczalnych.

Uważam, że eksperymenty zostały w sposób poprawny zaplanowane i wykonane, metody badawcze bardzo dobrze dobrane, a bardzo bogaty materiał eksperymentalny w syntetyczny sposób zaprezentowany w rozprawie.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr. Marka Dachniewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wika Spiniak