

Dr hab. Jerzy Żuk, prof. nadzw.
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 20.07.2020

Recenzja rozprawy doktorskiej

Mgr Małgorzata Trzyna – Sowa

Tytuł rozprawy:

Klastry i specjacje utlenionych związków półprzewodnikowych SnTe i PbTe oraz ich komponentów

Rozprawa doktorska mgr. Małgorzaty Trzyny – Sowy została wykonana w Instytucie Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. Mikołaja Berchenko i promotora pomocniczego dr. Wojciecha Bochnowskiego. Praca dotyczy doświadczalnych badań powierzchni półprzewodników AIV BVI: tellurku cyny i ołowiu oraz tlenków na tellurze, bizmucie, selenie, ołowiu i cynie. W większości przypadków próbki były wcześniej utlenione w powietrzu. Były to przede wszystkim monokryształy, lecz także materiały polikrystaliczne i amorficzne. Podstawową techniką badawczą stosowaną przez Autorkę rozprawy była spektrometria mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF SIMS) dostępna w Centrum Dydaktyczno-Naukowym Mikroelektroniki i Nanotechnologii Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Związki AIV BVI były badane od dawna, między innymi ze względu na zastosowania jako fotodetektory podczerwieni, czy też urządzenia termoelektryczne. W ostatniej dekadzie obserwujemy renesans nimi zainteresowania, głównie ze względu na odkrycie w r. 2012 nowej klasy materiałów - tzw. izolatorów topologicznych, a w szczególności krystalicznych izolatorów topologicznych. Izolatory topologiczne charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektronowym powierzchni, zależnym od jej stanów. Badania reaktywności powierzchni topologicznych w atmosferze powietrza są więc bardzo aktualne, szczególnie dla SnTe, dla którego to związku wciąż występują luki w piśmiennictwie światowym. Istotne technologicznie zagadnienia dotyczą poznania szybkości wzrostu warstw tzw. tlenku naturalnego (natywnego) na materiałach badanych w tej pracy, a także informacji uzyskiwanych z rozkładów głębokościowych koncentracji tlenków i innych składników w warstwach przypowierzchniowych.

Recenzowana rozprawa doktorska składa się ze wstępu, po którym przedstawiono tezy, cel i zakres pracy, pięciu rozdziałów, podsumowania z wnioskami końcowymi, bibliografii i opisu dorobku naukowego. Obszerna rozprawa liczy 180 stron oraz zawiera 182 pozycji literaturowych. Jako główny cel pracy Autorka wymienia przeprowadzenie analizy metodą TOF SIMS klastrow oraz specjacji związków występujących na powierzchniach zarówno SnTe i PbTe, jak również na Bi, Pb, Sn, Te i Se. Badane klastry i specjacje powstawały w wyniku bombardowania tych materiałów w warunkach ultrawysokiej próżni wiązką pierwotną jonów bizmutu o energii 30 keV.

Rozdział I to wprowadzenie w tematykę rozprawy. Autorka omówiła w nim kilka modeli formowania klastrow przy oddziaływaniu jonów z powierzchnią ciała stałego, przybliżyła pojęcie specjacji molekularnej oraz obszar analizy specjacyjnej, a także szczegółowo opisała model Ploga, stosowany do oceny stopnia utlenienia badanych materiałów.

Badane materiały oraz zastosowane w pracy metody pomiarowe czułe powierzchniowo (TOF SIMS, AR XPS, spektroskopia ramanowska) przedstawione zostały w rozdziale II, łącznie z opisem podstaw fizycznych wymienionych metod oraz szczegółów technicznych aparatury. Rozdziały III i IV rozprawy dotyczą badań Autorki nad formowaniem klastrow i specjacji molekularnej tlenków odpowiednio: Bi, Pb, Sn oraz Te i Se. Stosowano trzy rodzaje wiązek pierwotnych jonów bizmutu: Bi^+ , a także klastrow: Bi_3^+ i Bi_3^{++} . Na widmach mas oznaczano klastry w szerokim zakresie od 0 do 1200 m/z dla jonów dodatnich i ujemnych. W szczegółowych badaniach tlenku naturalnego na powierzchni monokrystalicznego bizmutu obserwowano wierzchołki odpowiadające kolejnym klastrom do Bi_5 , natomiast dla klastrow tlenków do Bi_5O_8 . Bizmut jest wygodnym pierwiastkiem w analizie wysokich mas, gdyż posiada tylko 1 trwały izotop. W tym przypadku zarówno matryca jak i wiązka analizująca zawiera ten sam pierwiastek. Otrzymane widma mas i zależności wydajności formowania jonów Bi_yO_x dla danego y od liczby atomów tlenu w klastrze x pozwoliły na przeprowadzenie specjacji tlenków bizmutu z użyciem modelu Ploga. Okazało się, że pomimo kilku różnych możliwych stopni utlenienia Bi, najbardziej stabilnym tlenkiem jest Bi_2O_3 . Warto dodać, że Autorka prowadziła także badania widm TOF SIMS dla tlenków bizmutu na warstwie Bi/Si i na kryształach łupanym Bi. Ciekawe wyniki dotyczą przebiegów intensywności zliczeń jonów w funkcji liczby x atomów O w klastrze, które są bardzo podobne dla różnych próbek. Zaobserwowano także w widmach bardzo intensywne wierzchołki odpowiadające jonom

klastrów tlenków bizmutu z wodorem $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{H}^-$. Zmierzone rozkłady głębokościowe dla jonów $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{H}^-$ świadczą o tym, że pochodzą one z całej objętości tlenku.

W dalszej części rozprawy Autorka przeprowadziła badania spektrometryczne oraz specjacji tlenków naturalnych ołowiu i cyny w szerokim zakresie mas atomowych. Pb posiada 4 trwałe izotopy, Sn ma ich aż 10, więc w widmach występuje interferencja pików. Przyporządkowanie wierzchołków określonym klastrom jest utrudnione, a co zatem idzie analiza przy użyciu modelu Ploga może być mniej dokładna. Tym niemniej została ona przeprowadzona dla obu pierwiastków i pokazała, że głównymi formami tlenkowymi są: PbO (zgodnie z wcześniejszą pracą innych autorów) oraz SnO (brak publikacji w literaturze przedmiotu). Dodatkowo Autorka zastosowała do swoich wyników metodę Brewera molekularnej specjacji, która sugeruje niepełną stechiometrię tlenków (zbyt małą ilość atomów tlenu), zarówno dla Pb, jak i dla Sn.

W dalszej części pracy Autorka poświęciła uwagę klastrom Bi_yTe_x i Bi_ySe_x obserwowanym *in situ* w widmach mas z powierzchni tarcz Te i Se bombardowanych wiązką pierwotną jonów bizmutu. Klastry mogą się formować, gdy sprzyjają temu właściwości fizykochemiczne badanego materiału i jest możliwe powstawanie odpowiednich faz atomów tarczy z atomami wiązki. Prawdopodobnie ma to miejsce wskutek lokalnego topnienia w obszarze przypowierzchniowym tarczy, po czym następują procesy rozpylania i jonizacji. Ciekawe wyniki dotyczą podłoży Te i Se uprzednio zaimplantowanych jonami Bi^+ o energii 500 keV i dawce $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Dawka dla tej implantacji jest 100 x wyższa niż zastosowana przy zbieraniu widma TOF SIMS. Natężenie wierzchołków odpowiadającym klastrom BiTe_x okazało się na tyle wysokie, że klastry BiTe_2 - BiTe_7 posłużyły do sporządzenia rozkładów głębokościowych Bi zaimplantowanego do Te. Trawienie próbki Te przeprowadzono przy użyciu wiązki 2 keV Cs^+ przy natężeniu prądu jonowego 80 nA. Dla pomiaru jonów ujemnych klastrów BiTe_7^- zmierzony profil Bi w Te okazał się najbardziej zbliżony do uzyskanego w symulacjach SRIM. Być może więc stosowanie tego typu klastrów, ze względu na wysoką wydajność emisji jonów wtórnych będzie mogło konkurować z MeCs^+ przy pomiarze profili.

Szeroki zakres prac wykonany został dla klastrów Te i Se oraz klastrów utlenionego telluru, w których badany był tlenek naturalny na monokryształach Te oraz trzy inne rodzaje tlenków. Na wykresach intensywności pików w widmach klastrów Te_x i Se_x obserwuje się maksimum dla

$x = 5$ (liczba magiczna) dla jonów dodatnich. Efekt ten występuje dla wszystkich rodzajów wiązki pierwotnej (jony: Bi^+ oraz klastrow Bi_3). Dla klastrow Te_yO_x zastosowano specjację molekularną, której wyniki porównano z literaturą. Model Ploga użyto dla 4 rodzajów tlenków, w tym dla proszku TeO_2 . Wyznaczono stopień utlenienia telluru, natomiast dla selenu okazało się to niemożliwe. Podsumowując dyskusję dotyczącą zastosowania modelu Ploga dla tlenków 5 badanych substancji Autorka wykonała wykres log-log wydajności jonów wtórnych w funkcji masy atomowej dla łącznie kilkunastu utlenionych metali, dopasowany linią prostą. Okazuje się, że wyniki dla tlenku Se najbardziej odbiegają od prostej, natomiast dla tlenków: Bi, Pb i Sn układają się jej bliżej, co potwierdza wcześniejsze wnioski.

Rozdział V zawiera wiele interesujących z punktu widzenia zastosowań informacji, uzyskanych dla utlenionych półprzewodników: SnTe i PbTe. Oprócz TOF SIMS zastosowano dodatkowe metody badań: AR XPS i spektroskopię Ramana dla uzyskania jak pełniejszego obrazu struktury warstw tlenku naturalnego. Zmierzono profile głębokościowe SIMS tlenu dla świeżo łupanego SnTe oraz po ekspozycjach na działanie powietrza przez: 3 miesiące oraz 2 lata. Grubość warstwy z tlenem wzrosła od 1,5 nm po 10 min. do ok. 15 nm po 2 latach. W przypadku PbTe tlenek tworzy się kilka razy wolniej. Stwierdzono, że oba przebadane półprzewodniki charakteryzują się wieloskładnikowymi, niejednorodnymi warstwami tlenku naturalnego. W przypadku SnTe w ich skład wchodzi: SnO_2 , TeO_2 , niestechiometryczny TeO_x ($x < 2$), tellur oraz niewielkie ilości tlenku SnTeO_x .

Rozprawa doktorska mgr. Małgorzaty Trziny – Sowy jest napisana w większości klarownie i stylistycznie poprawnie. Zauważyłem w niej jednak kilka słabych punktów:

str. 45. W górnej połowie strony występuje niepotrzebne powtórzenie definicji zdolności rozdzielczej (w drugim przypadku nazwanej rozdzielczością – często ale nie zawsze oznacza to samo, czyli: $R = m/\Delta m$). Pierwsza definicja, począwszy od wiersza 5 jest właściwa. Ponieważ w pracy stosowana jest technika TOF SIMS, brakuje mi też rozszerzenia zdolności rozdzielczej mas na pomiary czasowe.

Str. 46, wiersz 12 od góry, nie rozumiem skąd pojawiło się w tym miejscu wtrącenie: „Wielkość ta oznaczana jest w jednostkach ppm lub ppb”.

Str. 47. Definicje pasm Stokesa i anty-Stokesa oraz rys. 2.12 odnoszą się do rozpraszania na molekułach. W kryształach zjawisko Ramana opisujemy jako niesprężyste rozpraszanie fotonów na fononach, czyli na kwantach energii drgań sieci (emisja lub absorpcja fononu przez foton). Jest to opisane w cytowanym w rozprawie podręczniku C. Kittela.

Str. 49 wiersz 3 od dołu: zamiast „emitują” powinno być: „wykazują”.

Str. 50 wzór 2.7 jest niepoprawny. Ułamek w nawiasie oraz $h/2\pi$ powinny być w kwadracie.

Powyższe uwagi nie umniejszają rzeczywistej wartości rozprawy doktorskiej. Jej tematyka badawcza jest ważna i aktualna oraz ma swoje uzasadnienie w literaturze przedmiotu.

Podsumowując stwierdzam, że Autorka przedstawiła w rozprawie doktorskiej bardzo bogaty materiał eksperymentalny dotyczący powierzchni półprzewodników AIV BVI: tellurku cyny i ołowiu oraz tlenków na tellurze, bizmucie, selenie, ołowiu i cynie. Było to efektem jej metodycznej pracy doświadczalnej oraz obliczeniowej nad analizą danych i interpretacją wyników. Autorka bardzo efektywnie wykorzystwała nowoczesną aparaturę TOF SIMS, co pozwoliło na zaobserwowanie wielu interesujących efektów. Sposób prezentacji wyników, ich interpretacja i wyciągnięte wnioski wskazują na to, że Autorka bardzo dobrze opanowała problematykę badawczą pracy doktorskiej. Niektóre rezultaty, oprócz poznawczych mają potencjalne możliwości aplikacyjne. Część przedstawionych w rozprawie wyników badań wyszła drukiem w czasopismach o renomie międzynarodowej i posiada już zewnętrzne cytowania. Ze względu na powyższe argumenty stwierdzam, że Autorka osiągnęła zaproponowane cele pracy doktorskiej.

Oceniam pozytywnie rozprawę doktorską mgr. Małgorzaty Trzyny-Sowy i stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jerzy Zuke