

dr hab. inż. Barbara Kościelska, prof. PG
Zakład Fizyki Nanomateriałów
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 15.09.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Lucyny Żurawek-Wyczęsany pt.

Struktura krystalograficzna i elektronowa antymonenu na powierzchni W(110)

wykonanej w Katedrze Fizyki Powierzchni i Nanostruktur, w Instytucie Fizyki Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem prof. dr. hab. Ryszarda Zdyba.

Tematyka przedstawionej mi do recenzji pracy wpisuje się w trend poszukiwań dwuwymiarowych struktur, zainspirowanych odkryciem i właściwościami grafenu, które mogłyby znaleźć zastosowanie w elektronice. Powinny one posiadać określone właściwości, najlepiej półprzewodnikowe, jak np. sterowalną przerwę energetyczną oraz dużą ruchliwość nośników ładunku, ale też cechować się dużą stabilnością chemiczną i mechaniczną. Obiecującym w tym aspekcie materiałem wydaje się być antymonen, którego istnienie zostało przewidziane teoretycznie około dziesięć lat temu, dzięki obliczeniom wykorzystującym teorię funkcjonału gęstości DFT. W literaturze naukowej poświęconej właściwościom antymonenu, dominują badania teoretyczne. Natomiast cele badawcze postawione w niniejszej pracy związane są głównie z eksperymentem. *Pierwszym z nich jest wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczej warstwy antymonenu na powierzchni W(110). Drugi obejmuje określenie możliwości modyfikowania tych właściwości za pomocą tworzenia wielowarstwowych układów i adsorpcji atomów ołowiu jako metalu ciężkiego.* W celu ich realizacji Doktorantka zaproponowała plan badawczy, obejmujący sześć etapów:

1. Wyznaczenie właściwości krystalograficznych i elektronowych oczyszczonej warstwy zwilżającej Sb powierzchni W(110) po kontakcie kryształu z powietrzem.
2. Wskazanie optymalnych warunków do wzrostu pojedynczej warstwy antymonenu na warstwie zwilżającej.
3. Określenie wpływu temperatury podłoża na wzrost warstwy antymonenu.
4. Wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej pojedynczej warstwy antymonenu.

5. Wyznaczenie struktury krystalograficznej i elektronowej wielkokrotnej warstwy antymonenu.
6. Określenie wpływu adsorpcji submonowarstwowych ilości atomów Pb na właściwości krystalograficzne i elektronowe antymonenu.

Rozprawa doktorska została napisana na 115 stronach (wraz ze spisem treści, przedmową, bibliografią oraz listą publikacji Doktorantki), zawiera 63 rysunki, 4 tabele oraz 65 pozycji literaturowych, do których znalazło się odniesienie w tekście rozprawy. Z listy publikacji Doktorantki wynika, że jest ona współautorką siedmiu publikacji naukowych, z czego w jednej jest pierwszym autorem. Publikacje te nie są wprawdzie cytowane w rozprawie, niemniej są związane z tematyką ultra-cienkich warstw oraz nanostruktur jednowymiarowych. W mojej ocenie, uczestnictwo w opisanych w nich badaniach na pewno pozwoliło Doktorantce opanować warsztat badawczy niezbędny do realizacji niniejszej rozprawy. Ściśle związana z rozprawą jest praca oznaczona w bibliografii numerem [44] *Epitaxial growth of a new structural phase of single atom thick layer of antimony*, która jest w przygotowaniu, a której Doktorantka również jest współautorką.

Układ pracy jest właściwy i odpowiada przyjętym standardom prac doktorskich. Rozprawę rozpoczyna przedmowa, w której wyjaśniono motywację podjęcia się badań nad antymonem i ich cel. Została tu przedstawiona struktura pracy, z krótkim streszczeniem poszczególnych rozdziałów. Rozdział 1 stanowi wprowadzenie teoretyczne do tematyki rozprawy. Autorka opisała w nim znaczenie tematyki badawczej, obecny stan badań nad antymonem oraz możliwości jego funkcjonalizowania. Rozdział ten zamyka dokładny opis celu rozprawy wraz z etapami realizacji badań. W Rozdziale 2 zawarte zostały informacje dotyczące otrzymywania ultrawysokiej próżni, w której prowadzono eksperymenty oraz aparatury pomiarowej wykorzystywanej w pracy. Bardzo pomocne są moim zdaniem poglądowe rysunki, jak choćby Rysunek 2.9, schematycznie pokazujący związek uporządkowanych powierzchni nanostruktur wytworzonych na kryształach z odpowiadającymi im układami plamek dyfrakcyjnych w zerowej strefie Lauego. Rozdział 3 dotyczy technologii wytwarzania warstw oraz uzyskanych rezultatów. Rozpoczyna go wstęp, będący przewodnikiem po rozdziale, po którym następuje opis przygotowania podłoża, formowania się pojedynczej warstwy atomów Sb oraz procedurę jej nanoszenia, jak również opis (wraz ze schematem) procesu przygotowania antymonenu do pomiarów fotoemisji. Bardzo szczegółowo został też opisany proces kalibracji wagi kwarcowej, który wykonywano dwiema metodami: bazując na osiągnięciu wyraźnych przemian fazowych struktury antymonu podczas jego

osadzania na zrekonstruowanej powierzchni Si(111) - (6x6)Au oraz w drugiej metodzie analizując zmiany natężenia prążków dyfrakcyjnych w funkcji ilości osadzonego na warstwie zwilżającej materiału. Procesy technologiczne związane z przygotowaniem podłoża i nakładaniem samej warstwy są w przypadku ultracienkich warstw skomplikowane, więc ta część Rozdziału 3 była niezwykle przydatna w późniejszym śledzeniu i analizowaniu wyników eksperymentu. W dalszej części rozdziału znajdują się wyniki badań struktury krystalograficznej i struktury elektronowej warstwy zwilżającej (stanowiącej właściwe podłoże do nakładania warstwy Sb) jak i antymonenu. Rozdział kończą wyniki badań wielokrotnych warstw antymonenu. Rozdział 4 poświęcony jest adsorpcji ołowiu na warstwie antymonenu i wpływowi zaadsorbowanego ołowiu na właściwości tej warstwy. Po tych rozdziałach znajduje się podsumowanie całej rozprawy. Chciałabym dodać, że dobrym pomysłem Autorki było opatrzenie każdego z rozdziałów krótkim wstępem, streszczającym zawartość rozdziału, co zwiększa przejrzystość pracy i ułatwia jej czytanie. Pracę kończy bibliografia oraz lista publikacji Autorki. Zarówno dobór źródeł literaturowych jak i umiejętność korzystania z przedstawionych w nich wyników, potwierdzają bardzo dobre przygotowanie teoretyczne doktorantki w jej tematyce badawczej.

Oceniając część eksperymentalną rozprawy chciałabym zauważyć, że wszystkie eksperymenty, które Doktorantka przeprowadziła zostały zaplanowane i przeprowadzone prawidłowo, zgodnie z obowiązującymi standardami. Uwagę zwraca konsekwencja i systematyczność przeprowadzonych badań. Eksperymenty zostały przeprowadzone w warunkach ultrawysokiej próżni. Wykorzystane w pracy techniki badawcze, takie jak mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM), dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED), odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) oraz kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów (ARPES) pozwalają osiągnąć wyznaczone cele pracy. Autorka opracowała metodę przygotowania podłoża, którego podstawę stanowi kryształ wolframu, na którym wytworzono warstwę zawierającą atomy Sb, którą to nazwała warstwą zwilżającą. Warstwa ta pełniła rolę właściwego podłoża do wzrostu warstw antymonenu. Wykazała również, iż tak przygotowane podłoże może być wykorzystane kilkakrotnie, po zdjęciu warstw Sb. Charakteryzuje się ono dużą odpornością na utlenianie i degradację w kontakcie z wodą, co daje możliwość formowania antymonenu w urządzeniach badawczych nie przystosowanych do oczyszczania kryształów wolframu. Doktorantka wyznaczyła strukturę krystalograficzną antymonenu, ponadto wykazała iż α -antymonen można otrzymać w różnych warunkach eksperymentalnych. Badania struktury elektronowej

potwierdziły, że otrzymana monowarstwa antymonu to α -antymonenu. Wskazują na to pasma o liniowej dyspersji w strukturze elektronowej, które mają postać stożka, charakterystycznego dla materiałów dwuwymiarowych, takich jak np. grafen czy silicen. Ponadto, ze względu na różny stopień dyspersji pasm w dwóch prostopadłych kierunkach antymonenu, Doktorantka wyciągnęła wniosek o jego anizotropowych właściwościach elektronowych. Pracę bardzo wzbogaca moim zdaniem porównanie wyników eksperymentalnych z rezultatami uzyskanymi dzięki obliczeniom teoretycznym. Mam tu na myśli porównanie eksperymentalnie wyznaczonej struktury elektronowej z tą obliczoną przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości DFT. Wprawdzie z przedstawionych porównań wynika jedynie częściowa zgodność wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń, co Autorka tłumaczy różnicami pomiędzy modelem teoretycznym a realnie badanym układem, niemniej dzięki obliczeniom udało się potwierdzić liniową dyspersję stanów elektronowych antymonenu, co uważam za bardzo istotny wynik. Doktorantce udało się również wytworzyć dwu- i trójkrotne układy warstwowe antymonenu oraz wyznaczyć ich strukturę krystalograficzną i elektronową. Osiągnięty został również ostatni cel pracy, jakim było określenie wpływu adsorpcji submonowarstwowych ilości atomów Pb na właściwości krystalograficzne i elektronowe antymonenu. W badaniach struktury krystalograficznej Autorka wykazała, iż osadzanie ołowiu wiąże się z pojawieniem się w warstwie β -antymonenu, co prowadzi w konsekwencji do powstania układu dwufazowego. Wyniku tego nie potwierdziły jednak badania struktury elektronowej. Autorka wysunęła sugestię, iż może to być związane wyraźnym pasmem pochodzącym od α -antymonenu, które jest zlokalizowane właśnie w centrum strefy Brillouina. Tym samym mogę stwierdzić, iż cele pracy zostały osiągnięte, a uzyskane wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój niskowymiarowej elektroniki.

Lektura recenzowanej rozprawy doktorskiej nasuwa mi jednakże kilka uwag i pytań.

1. Zwykle numeracja prac w Bibliografii odpowiada kolejności ich pojawiania się w tekście. W przypadku niniejszej pracy, numeracja w tekście pojawia się w sposób dość przypadkowy i tak w podrozdziale 1.1, w którym opisane jest znaczenie tematyki, jako pierwsza pojawia się praca o numerze [50]. Czy jest to zabieg celowy, a jeśli tak to jaka jest jego motywacja?

2. Rysunek 1.7. przedstawia zmianę różnicy energii α - i β -antymonenu przy domieszkowaniu ładunkami dodatnimi i ujemnymi [48]. Brakuje mi wyjaśnień skrótów SOC i nonSOC widniejących na tym rysunku. Nie są to często stosowane skróty i dobrze by było wyjaśnić w opisie pod rysunkiem, iż chodzi o sprzężenie spin-orbita.

3. Na stronie 62 znalazło się sformułowanie, iż *Na podstawie powyższych informacji przyjęto, że do uformowania pojedynczej warstwy antymonenu w fazie α niezbędne jest osadzenie ok. 20 Hz antymonu*. Oczywiście wiadomo z tekstu pracy, iż jest to częstotliwość odpowiadająca pojedynczej warstwie antymonenu, ale jest to sformułowanie techniczne i dość niefortunne. Podobne sformułowania znajdują się na stronach 91 i 92 (i kolejnych w tym rozdziale) w odniesieniu do ołowiu: *Podczas eksperymentów na warstwie α -antymonenu osadzono maksymalnie 13 Hz Pb.; ...po osadzeniu 6 Hz i 13 Hz Pb w temperaturze pokojowej.; Trzy wyraźne wierzchołki na niebieskiej i czerwonej krzywej, które są przypisane odpowiednio ilościom Pb 6 Hz i 13 Hz...; Z tych powodów do dalszych eksperymentów przygotowano próbkę zawierającą 6 Hz Pb*. Jakiej grubości warstwy lub jakiej gęstości atomów Pb te częstotliwości odpowiadają? Jest to o tyle istotne, gdyż z badań struktury krystalograficznej Autorka wyciągnęła istotny wniosek, iż *Obecność atomów Pb indukuje zatem w powtarzalny sposób nie tylko częściową konwersję α -antymonenu w postać β o heksagonalnej strukturze, ale i jednoczesne pojawienie się dodatkowych domen α -antymonenu*. Tak więc pytanie o grubość warstwy/gęstość atomów Pb, która w ten sposób wpływa na właściwości antymonenu wydaje się być zasadne.

4. W podrozdziale 3.2.1.2 Autorka podaje procedurę oczyszczanie kryształów wolframu. Brakuje mi informacji o pochodzeniu podłożowego kryształu wolframu i jego parametrach (warunki wytwarzania kryształu, informacja o czystości kryształu). Następnie, czy oczyszczanie polegało na wygrzewaniu w atmosferze tlenu, czy w próżni i na jakiej podstawie wybrano temperaturę 1400 K? Na czym polegało *wygrzewanie elektronowe* – było to rozgrzewanie poprzez bombardowanie wiązką elektronową lokalnie punktowo, czy poprzez skanowanie po odwrotnej powierzchni podłoża i rezystywne rozgrzewanie całego podłoża?

5. W podrozdziale 3.2.2 Doktorantka opisuje formowanie pojedynczej warstwy atomów Sb. Jaka była idea, aby nazwać pierwszą nanoszoną na kryształ warstwę Sb *warstwą zwilżającą*? Termin zwilżanie – zwilżalność dotyczy zmiany energii powierzchniowej, co wpływa na formę i morfologię osadzanej warstwy (wzrost warstwy ciągłej, wzrost wyspowy, czy też wzrost pośredni). Czy *warstwa zwilżająca* jest jednoskładnikową warstwą antymonu, czy raczej roztworem stałym $W_{1-x}Sb_x$, ze zmiennym składem x ? Warstwa ta jest znacznie bardziej stabilna (wyższa temperatura desorpcji), niż w przypadku czystych warstw Sb, a ponadto do jej uformowania niezbędna była gęstość atomów antymonu odpowiadająca połowie pojedynczej warstwy α -antymonenu. Na istnienie roztworu stałego częściowo mogłyby wskazywać rezultaty badań struktury elektronowej tej warstwy (podrozdział 3.5).

Wskazane w recenzji uwagi, poczynione zarówno z obowiązku recenzenta, jak i z ciekawości badawczej, w najmniejszym stopniu nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo pozytywnie. Mogę śmiało stwierdzić, że założone cele pracy zostały zrealizowane, stwierdzenia i wnioski zostały sformułowane prawidłowo i w pełni wynikają z uzyskanych wyników badań. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi gruntownej wiedzy teoretycznej i praktycznej Autorki w zakresie Dyscypliny Nauki Fizyczne, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Ponadto uważam, że uzyskane wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój niskowymiarowej elektroniki. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Lucyny Żurawek-Wyczęsany pt. *Struktura krystalograficzna i elektronowa antymonenu na powierzchni W(110)* spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z art. 187 ust. 1, 2 i 3 ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Barbara Kościelska